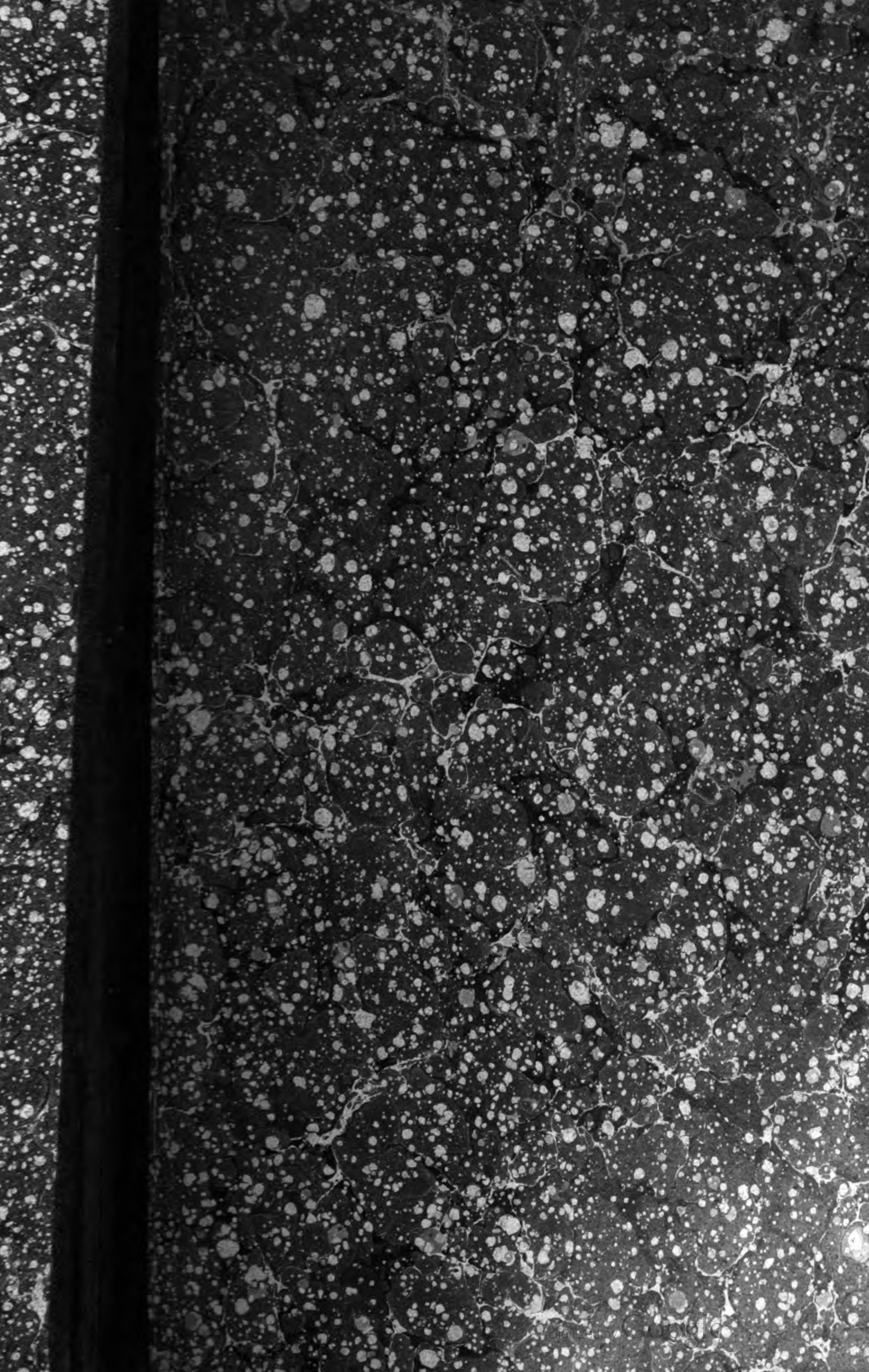
Dissertations

Carl Brodmann, Edward Miles Brown, Erich ...



Eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode der Penta-Glycosen (Pentosen)

und

Ueber Condensationsproducte von Furfurol mit aromatischen Basen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

Georg-Augusts-Universität

zu

Göttingen.

Vorgelegt von

Guillaume de Chalmot

aus Zwolle (Holland).



Göttingen.

Buch- und Steindruckerei von Louis Hofer.

1891.

Referent:

Herr Professor Dr. O. Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Juli 1891.

Seiner innig geliebten Braut

gewidmet

vom Verfasser.

Eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode der Penta-Glycosen (Pentosen).

I. Einleitung.

Nachdem durch die Untersuchungen von Kiliani[1]) und von Wheeler und Tollens[2]) bewiesen war, dass Arabinose und Xylose nicht die Formel der eigentlichen Glycosen $C_6 H_{12} O_6$, sondern die Zusammensetzung $C_5 H_{10} O_5$ besitzen, waren die genannte Zuckerarten von Tollens[3]) als Penta-Glycosen zusammengefasst worden.

Wie von Stone, Wheeler, Allen und Tollens nachgewiesen ist, kommen die Penta-Glycosen (oder Pentosen, wie E. Fischer sie kürzer nennt) in sehr vielen Substanzen vor, und zwar besonders in den als Nahrungs- und Futtermitteln benutzten vegetabilischen Stoffen, und es ist desshalb von Werth, sie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ nachzuweisen.

In der That haben schon Stone, Wheeler, Allen die Pentosen bestimmt, indem sie dieselben mittels Destillation mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Furfurol umwandelten und das Furfurol als Furfuramid durch Zusatz von Ammoniak aus den Destillaten fällten. Doch waren die Resultate, obgleich untereinander vergleichbar, im allgemeinen wenig befriedigend.

Vor kurzem fand Günther[4]) zur Bestimmung der Pentakohlehydrate in pflanzlichen Stoffen, eine neue Methode, die recht befriedigende Resultate gab.

Die Methode beruht ebenfalls auf dem von Tollens

---

[1]) Ber. 20 S. 339, 1233.

[2]) Liebig's Ann. 254 S. 304.

[3]) „ „ „ „ 318.

[4]) s. Günther und Tollens Ber. d. d. ch. Ges. 23 S. 1751. Die Dissertation von A. Günther wird bald erscheinen.

im Verein mit Stone und Wheeler gefundenen, und mit Allen näher untersuchten Principe, dass die beiden jetzt bekannten Pentosen Arabinose und Xylose, sowie alle Stoffe, aus welchen diese entstehen, beim Destillieren mit Schwefel- oder Salzsäure Furfurol bilden, und dass dieses der vorhanden gewesenen Menge der Pentosen entspricht, sodass das entstehende Furfurol ein Maass für die Pentosen ist.

Günther destilliert, ebenso wie seine Vorgänger dieses gethan haben, die Substanz mit verdünnten Säuren, und zwar verwendet er die von Allen und Tollens benutzte Salzsäure von 1,06 spec. Gew. Er lässt während der Destillation ebenso viel Salzsäure von 1,02 spec. Gew. nachtropfen, als Flüssigkeit überdestilliert, während Allen hierzu Wasser benutzte. Das Destillat, welches das erhaltene Furfurol neben viel Salzsäure enthält, wird mit reinem kohlensaurem Natron neutralisiert und mit einigen Tropfen Eisessig wieder schwach sauer gemacht.

Das Furfurol wird massanalytisch bestimmt durch Titrierung mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung, welche 5 g Phenylhydrazin in 100 ccm Wasser enthält.

Als Indicator dient hierbei eine concentrierte essigsaure Anilinlösung, von welcher ein Tröpfchen auf Filtrierpapier gebracht, mit einem Tröpfchen der Lösung so lange Rotfärbung giebt, als freies Furfurol anwesend ist.

Das Verschwinden der roten Reaction geschieht sehr allmählich, und Günther hat demgemäss die conventionelle Grenze angenommen, dass, wenn in 10 Secunden keine deutlich rothe Farbe mehr auftritt, auch kein Furfurol mehr vorhanden ist.

Die Günthersche Operation besteht also aus zwei Theilen, erstens der Destillation der Substanzen mit Salzsäure zur Erlangung des Furfurols, und zweitens der Bestimmung des letzteren vermittels Titrierung mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung.

Den ersten Teil dieser Methode habe ich, obgleich etwas geändert, beibehalten. Den zweiten Teil habe ich durch eine gewichtsanalytische Bestimmung ersetzt. Die Titration des Furfurol ist nämlich, obgleich theoretisch sehr richtig, doch practisch mit Mängeln versehen. So bildet sich das Furfurolhydrazon nicht augenblicklich und wohl erst dann vollkommen, wenn ein Überschuss von Phenylhydrazin vorhanden ist[1]), wie ja auch Em. Fischer angiebt, dass aromatische Aldehyde mit Phenylhydrazin erst beim Erwärmen direct vollständig in Hydrazone übergeführt werden. Furfurol verhält sich in diesem Falle wie ein aromatisches Aldehyd. Man ist also genöthigt, etwas mehr Phenylhydrazin zuzusetzen, als eigentlich erforderlich ist. Dieses bringt übrigens keinen Nachtheil, wenn die überschüssige Menge Phenylhydrazin immer einen bestimmten Procentsatz von der angewandten Menge ausmacht. Weiter sind aber zwei Factoren von grossem Einfluss, nämlich die Temperatur und die Zeit der Titration. Ist die Temperatur niedriger, so bedarf man mehr, und ist sie höher, so bedarf man weniger essigsaures Phenylhydrazin, und zwar sind die Unterschiede ziemlich erheblich. So brauchte ich bei 9° C. für 0,19 gr Furfurol 0,5 gr Phenylhydrazin, bei 15—16° C. brauchte ich für 0,38 gr Furfurol ebenfalls nur 0,5 gr Phenylhydrazin. Das Innehalten einer bestimmten Temperatur ist also erforderlich. Wenn man langsam titriert, braucht man weniger Phenylhydrazin, als wenn man schnell diese Operation vollendet; also muss man auch eine bestimmte Zeit innehalten.

Das Innehalten dieser beiden Bedingungen ist, obgleich schwierig, ausführbar.

Ferner aber macht sich die Schwierigkeit der Beurteilung der Farbenerscheinung mit essigsaurem Anilin recht fühlbar.

---

[1]) Ber. 17 S. 574.

Es war desshalb meine erste Aufgabe, zu versuchen, die Titrierung zu umgehen und das Furfurol auf eine andere Weise zu bestimmen. Schon Günther versuchte, den Hydrazonniederschlag zu trocknen und zu wägen. Dieses gelang auch, indem er ihn auf gewogenem Papierfilter sammelte und nach dem Trocknen über Schwefelsäure wog.

Da das Trocknen mehrere Tage dauerte, war es jedoch schwer, diese Methode allgemein zu verwerten, obgleich sie ziemlich gute Resultate lieferte.

Ich suchte demzufolge zuerst das Feststellen des Gewichtes des Hydrazonniederschlages auf andere Weise auszuführen, kehrte aber später zur directen Wägungsmethode zurück, welche ich durch Anwendung eines Asbestfilters und einer besonderen Trocknungsvorrichtung so vervollkommnet habe, dass sie, wie ich glaube, allen billigen Ansprüchen genügt, und zwar sowohl, was Schnelligkeit, als auch was Genauigkeit betrifft

II. Kurze Uebersicht der Grundzüge der neuen Methode.

Wie schon oben gesagt, habe ich den ersten Theil der Günther'schen Bestimmungsmethode, die Destillation der Vegetabilien mit Salzsäure, beibehalten; nur habe ich die Concentration der Säure, die in den Kolben nachfliesst, geändert. Auch habe ich das Ölbad durch ein Metallbad ersetzt. Durch diese beiden kleinen Verbesserungen habe ich die Dauer dieser Operation wesentlich verringert.

Das Destillat wird mit wasserfreiem, kohlensaurem Natron neutralisirt und durch einige Tröpfchen Eisessig wieder schwach angesäuert. Dann wird das Furfurol mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin gefällt und gerührt, bis sich der Niederschlag vollkommen abgeschieden hat.

Hierauf filtrirt man den Niederschlag an der Saugpumpe in ein Asbestfilterröhrchen ab, wie man es zu Dextrosebestimmungen benutzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird bei 50—60° C. in einem Strome verdünnter trockener Luft getrocknet und hierauf gewogen.

Hierzu kommt noch die Menge des gelöst gebliebenen Hydrazons, welche immer dieselbe ist, wenn man die Destillate stets zu einem bestimmten Volumen bringt und annähernd bei derselben Temperatur arbeitet. Durch Versuche wurde die auf die Weise hinzu zu rechnende Menge Hydrazon bestimmt.

In Folgendem werde ich die eben in ihren Principien angedeutete Methode im einzelnen beschreiben

und weiter unter die Versuche angeben, die zur Feststellung der Methode geführt haben.

III. Genaue Beschreibung der Methode.

a. Einzelheiten der Destillation mit Salzsäure.

Die Substanz (5 g) wird mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (12 % HCl) in Kölbchen von 250 ccm destilliert. Ich möchte hinzufügen, dass man noch besser Kolben von 300 ccm Inhalt wählt, denn ich habe nämlich bei stark schaumgebenden Substanzen, wie Rübenschnitzel und Buchenholz, immer mit der allergrössten Sorgfalt manipulieren müssen, um ein Uebersteigen zu verhüten, was mir trotzdem nicht immer gelang.

Die Erhitzung der Kolben geschieht im Metallbade, welches, gegenüber dem früher angewandten Oelbade, dreierlei Vortheile gewährt:

1. Kann man die Destillation besser regulieren und mehr beschleunigen,
2. umgeht man das unangenehme Reinigen der Kolben vom anhangenden Oele,
3. bringen die Metallbäder keinen unangenehmen Geruch hervor.

Zu diesen Bädern benutze ich Rose'sches Metall, das bei etwas über 90° C. schmolz, und zusammengesezt war aus 50 % Wismuth, 25 % Blei und 25 % Zinn. Als Bäder leisten flache, emaillierte, eiserne Schälchen vorzügliche Dienste. Der Apparat, den ich zur Destillation anwende, ist übrigens dem von Günther beschriebenen ganz analog zusammengesetzt. Auf den Kolben passen doppelt durchbohrte Gummipfropfen, die mit Hahntrichter und Destillirrohr versehen sind. Die Destillierröhren bestehen aus gewöhnlichen Kugelröhren, die oberhalb der Kugel mit einer Krümmung

von circa 110° bis in die Kühlrohre reichen, woran sie vermittels Kautschuckschlauch befestigt sind.

Die abdestillirte Flüssigkeit wird in Glascylinderchen aufgefangen. Nach dem Auffangen von je 30 ccm werden diese Cylinderchen gewechselt, und der Inhalt in ein Becherglas von circa 1,5 L. Inhalt gegossen.

Zu gleicher Zeit werden 30 ccm Salzsäure in den Kolben durch die Hahnpipette gegeben. Ich sah davon ab, dieselbe allmälig zulaufen zu lassen. Die Beaufsichtigung wird hierdurch sehr erleichtert, und das Resultat bleibt dasselbe.

Die Concentration dieser Säure habe ich geändert. Günther nahm hierzu Salzsäure von 1,02 spec. Gew. (4 % HCl). Ich habe dagegen dieselbe Säure genommen, die ich zum ersten Kochen verwendet hatte, also Säure von 1,06 spec. Gew. (12 % HCl). Hiermit habe ich erreicht, dass, während beim Destillieren von Kirschgummi bei Nachguss von 4 %iger Salzsäure, sich selbst nach 5 Stunden noch schwache Furfurolreaction zeigte, diese bei Nachguss von 12 %iger Salzsäure schon nach etwas mehr als 2 Stunden verschwunden war. Auch habe ich bei meinen später ausgeführten Analysen stets nur 1 bis 2½ Stunden zur Destillation gebraucht.

Ich habe hiermit weiter den grossen Vortheil gewonnen, dass selbst bei Substanzen mit bis 25 % Pentose höchstens nur circa 350 ccm Destillat erhalten werden, sodass ich als Maximum der neutralisirten und wieder angesäuerten Flüssigkeit 500 ccm festsetzen konnte. Bei Destillation mit Säure von 4 % HCl hatte ich dagegen 1 Liter als Maximum annehmen müssen. Die erheblich kleinere Menge Flüssigkeit ist für das Gelingen der nachher zu beschreibenden Filtration unbedingt notwendig.

Bei Substanzen mit sehr viel Pentose ist es gut, die Destillation im Anfang langsam vor sich gehen zu lassen. Die Furfurolbildung geschieht dann fast ebenso

rasch, und das gebildete Furfurol wird mit kleineren Mengen Dampf übergetrieben.

b. Einzelheiten der Fällung des Hydrazons.

Die gesammelten Destillate befinden sich, wie gesagt, in Bechergläsern von $1^1/_2$ L. Inhalt, die mit einem Striche bei 500 ccm versehen sind. Nach Günther's Vorgehen habe ich die Flüssigkeit mit zerriebenem, durch ein 1 mm Sieb getriebenem, wasserfreiem, reinem, kohlensaurem Natron neutralisirt, und mit einigen Tröpfchen Eisessig wieder schwach angesäuert.

Um das Ausspritzen von Theilen der stark schäumenden Flüssigkeit zu verhüten, gebe ich das kohlensaure Natron zu, ohne das beschützende Uhrglas ganz abzuheben. Wenn diese Operation beendet ist, wird das Uhrglas abgespritzt und wird bis zur 500 ccm Marke aufgefüllt.

Hierauf werden 10 ccm essigsaure Phenylhydrazinlösung bestimmter Concentration (s. u.) zugesetzt, und wird mit einer Federfahne 5 Minuten stark gerührt. Der sich bildende Niederschlag von Furfurolhydrazon scheidet sich dann in hübschen Kryställchen aus, die sich theilweise an der Fahne, aber fast nicht an der Wand des Glases ansetzen.

Das Ersetzen der Fahne durch einen Glasstab giebt ein schlechteres Resultat, da der Niederschlag hierbei weniger schöne Krystalle bildet, und meist sehr schlecht filtriert.

Die essigsaure Phenylhydrazinlösung wird zweckmässig $1^1/_2$ Mal so stark genommen, als sie für die höchste zu erwartende Menge Furfurol zu sein braucht. Als höchste Menge Pentose in Holz und Stroh dürfte man 30 % annehmen, das ist ungefähr 15 % Furfurol, also von 5 g Substanz 0,75 g Furfurol, was mit 0,84 g Phenylhydrazin aequivalent ist. 1,2—1,3 g Phenylhydrazin sind deshalb für jede einzelne Fällung vollständig genügend. Ich löste 12 g Phenylhydrazin mit

7,5 g Eisessig zu 100 ccm in Wasser und filtrierte die sich stark trübende Flüssigkeit durch trockenes Papier.

Von der opalescierenden Flüssigkeit wurden zu jeder Bestimmung 10 ccm angewandt. Die Lösung wird an der Luft wieder trübe, doch kann man sie noch Tage lang ohne zu filtrieren benutzen, weil der Fehler, der entsteht, indem die Trübung zu dem Hydrazonniederschlage kommt, so klein ist, dass sie bei den viel grösseren Fehlern meiner Methode kaum in Betracht kommt. Die Destillate werden durch Absitzen während einer halben Stunde klar, indem der Niederschlag zu Krystallflocken zusammentritt. Nur wenn sehr wenig Furfurol anwesend ist, wird die Flüssigkeit weniger klar, dem durch längeres Rühren nicht abgeholfen werden kann. In diesem Falle filtrieren die Niederschläge leider oft recht schwer, was ein Mangel meiner Methode ist, wenn sie für Substanzen mit geringem Pentosengehalt angewandt wird.

c. Filtration und Auflösung des Niederschlages.

Die Filtration ist die schwerste Operation der ganzen Methode und erfordert grössere Vorsicht, um immer gut zu gelingen. Die Ursache hiervon ist, dass das Hydrazon aus Kryställchen von nicht ganz fester, aber etwas klebriger Consistenz besteht. Ich benutzte Asbestfilterröhrchen, wie man sie zur Dextrose-Bestimmung benutzt, nur etwas grösser, von 20 ccm Inhalt. Unten, wo das Rohr zum Stiel ausgezogen ist, befindet sich auf einem losen, oben flachen, nicht schliessenden Glasstopfen ein Filter von feinem, langfaserigem, geglühtem Asbest. Der Asbest wird unter Durchspülen von Wasser etwas festgestampft. Darauf wird gewaschen, bis der Asbest keine Verluste mehr erleidet. Es ist zweckmässig, noch etwas

feinen Asbest oder auch Glaswolle lose auf den gebildeten Pfropfen zu bringen, was die Reinigung des Rohres sehr bequem macht, da man nicht zu fürchten hat, den unteren, das eigentliche Filter bildenden Asbest, zu verletzen. Ein solches Röhrchen wird mit einem Gummipfropfen auf der Saugflasche befestigt. Am besten setzt man mehrere Saugflaschen neben einander an eine Pumpe, deren Wirkung sich durch Gabelrohre auf die Saugflaschen vertheilt.

Wenn die Niederschläge, wie oben beschrieben, eine halbe Stunde gestanden haben, werden sie in die Röhrchen filtriert, auf welche man zu diesem Zwecke kleine, lose, weithalsige Trichterchen aufsetzt.

Man muss mit dem Saugen sehr vorsichtig sein und es nicht zu sehr verstärken, da man hierdurch namentlich das Aneinanderkleben der Kryställchen verhütet, was besonders dann leicht eintritt, wenn sehr wenig Niederschlag vorhanden ist, und die Kryställchen sich nicht schön ausgebildet haben.

Auch wenn bei dem Fällen die oben beschriebenen Manipulationen nicht inne gehalten werden, bekommt man leicht schwer abzufiltrierende Niederschläge. Bemerkt man, dass die Filtration sehr langsam wird, dann kann ein vollständiges Leersaugen des Rohres und Durchsaugen von Luft oft noch helfen. Ist das Rohr vollkommen verstopft, dann bleibt nichts anderes übrig, als mittels eines Glasstabes die obere Kruste des Niederschlages zu zerbrechen. Dieses kann ohne Gefahr geschehen, wenn dem Filterpfröpfchen noch ein loser Asbestpfropfen aufgelegt ist. Um den Niederschlag so viel wie möglich direct auf dem Boden des Rohres zu sammeln, lässt man die Flüssigkeit ganz durchlaufen, bevor man neue zugiebt. Nachdem das ganze halbe Liter abfiltriert ist, wird mit 100 ccm Wasser das Becherglass gereinigt, und der Niederschlag ausgewaschen. Man benutzt hierzu eine kleine Spritzflasche mit einer Marke bei 100 ccm. Zur Reini-

gung des Glases spritzt man einmal die Wände ab, und putzt sie hierauf mit der Federfahne. Die kleine Menge des noch anhaftenden Niederschlages geht auf diese Weise leicht herunter. Dann wird die Federfahne von dem anhängenden Niederschlage durch reiben gegen die Glaswand und abspritzen gereinigt. Die Aufsatztrichterchen putzt man am zweckmässigsten mit einer kleinen Federfahne, weil der Niederschlag, der daran hängen blieb, nicht immer direct herunter zu spülen ist.

Um den Niederschlag schnell und sicher trocken werden zu lassen, muss man ihn durch Zusammenpressen möglichst von dem anhängenden Wasser befreien, wozu ein rund geschmolzener Glasstab gute Dienste leistet.

An Bechergläsern und Trichtern bildet sich nach einigen Bestimmungen ein theeriger Anflug. Man muss sie darum bisweilen mit Alkohol reinigen.

Die Federfahnen, die zum rühren dienen, färben sich schnell dunkel, und etwas Niederschlag bleibt an ihnen kleben. Die hierdurch entstehenden Verluste machen aber nichts aus, nur muss man nach je 3 bis 4 Bestimmungen eine neue Fahne nehmen, weil dann die alte zu sehr angegriffen ist. Die auf diese Weise gut ausgeführte Filtration dauert, wenn die Fällung nach der Vorschrift stattgefunden hatte, eine halbe bis eine ganze Stunde.

d. Trocknung des Niederschlages.

Die Trocknung des Niederschlages darf nicht bei zu hoher Temperatur erfolgen, weil sonst das Hydrazon schmilzt. Ich habe darum erst 40—50° C., nachher 50—60° C. angewandt. Selbst Steigern der Temperatur bis 80° C. hat anscheinend nie geschadet. Doch möchte ich 70° C. als die Maximaltemperatur annehmen und 50—60 C. empfehlen.

Zur Trocknung benutzte ich den hinten abgebil-

deten Apparat. Die Röhrchen befinden sich während der Operation in einem kleinen Trockenschranke aus Weissblech und ragen mit ihren Stielen durch runde Löcher der einen kurzen Wand hervor. Auf die Röhrchen sind Gummipfropfen gesetzt, wodurch Glasrohre gehen, die die trockene Luft zuführen.

Der Trockenschrank ist auf der Figur eines Teiles der Vorderwand beraubt. Der Deckel ist hochgehoben. Wie man sieht, ist der Apparat für zwei Rohre eingerichtet, obgleich nur eins eingelegt ist. Das Rohr ist mit einem der Glashähne A verbunden, die die Verbindung mit der vorstehenden Waschflasche öffnen und schliessen können. Diese Waschflasche ist mit der Saugpumpe verbunden und hat nur den Zweck, eventuell zurücksteigendes Wasser aufzufangen.

Die Luftzuführungsrohre sind mit je einer Schwefelsäure haltenden Waschflasche verbunden. Diese ermöglicht die Beobachtung der Menge der eintretenden Luft, auch wenn mehrere Rohre eingeschaltet sind. Der hinter dieser Flasche sich befindende allen Röhren gemeinsame Trockenturm mit der noch weiter liegenden ebenfalls Schwefelsäure haltenden Flasche trocknet die durchgesaugte Luft vollständig.

Man lässt, während die Strahlpumpe in voller Wirksamkeit ist, nur blasenweise die Luft in die Röhren eintreten, und bewirkt hierdurch eine starke Luftverdünnung in den Röhrchen, so dass bei 50—60° Grad die Feuchtigkeit rasch verdampft.

Nach einer Stunde ist Gewichtsconstanz eingetreten. Ich trocknete immer $1^1/_2$ Stunden, halte dies aber nach meiner jetzigen Erfahrung nicht für notwendig, wenigstens, wenn der Niederschlag festgestampft wurde, wie oben beschrieben. Jetzt kann man den Apparat öffnen und die Röhren herausnehmen. Man lässt sie an einem vor Staub geschütztem Orte abkühlen, wozu sich 30 cm hohe, schmale Stöpselcylinder mit eingesetztem oben zum Ringe gebogenen Glasstabe, der das Rohr

trägt, sehr eignen. Der Niederschlag ist nicht hygroscopisch. Das entleerte und ausgewaschene Rohr (siehe unten) wird auf dieselbe Weise getrocknet, wie das mit Niederschlag gefüllte, nur ist eine Trocknungszeit von einer halben Stunde hier völlig genügend.

e Wägung des Niederschlages.

Weil die Röhrchen zu lang sind, um sie auf die Wagschale zu legen, hängt man sie in einem aus Draht gebogenem kleinen Gestelle[1]) an die Wage und bestimmt ihr Gewicht.

Die getrockneten und gewogenen Röhren werden dann wieder auf den Saugflaschen befestigt, das Hydrazon wird in heissem Alkohol gelöst, und hierauf wird zweimal mit Alkohol, viermal mit Wasser nachgewaschen.

Das entleerte Rohr wird hierauf wieder getrocknet und nochmals gewogen. Der Unterschied der zwei Wägungen entspricht der Menge Hydrazon.

Wenn man erst das leere Rohr wägt, und dessen Werth von dem des nachher mit Niederschlag gefüllten abzieht, so begeht man einen freilich kleinen Fehler, weil das zur Neutralisation der Salzsäure benutzte wasserfreie Natriumcarbonat meist etwas unlösliche Teile enthält, nämlich Staub und Filterfasern. Diese sind aber in Alkohol unlöslich und werden auf die von mir beschriebene Weise unschädlich. Nach einigen Bestimmungen müssen die Röhrchen durch Glühen im Luftstrom von diesen Resten gereinigt werden, und zuweilen auch von dem unverbrennlichen Staube, indem man entweder den ganzen lose aufliegenden Asbestpfropfen herausnimmt und durch einen anderen ersetzt, oder die trockene Staubschicht mit

---

[1]) Wie ich es in der Landw. Vers.-Station zu Halle a. S. zu Maltosebestimmungen benutzen sah.

einem runden Glasstabe aufbricht, und sie mit einer Federfahne herauspinselt.

Aus dem Hydrazon berechnet man das Furfurol nach dem Ansatze $C_5H_4O.N_2H.C_6H_5:C_5H_4O_2 = 186:96$, also durch Multiplication mit 0.516

IV. Versuche zur Feststellung der Methode.

a. Versuche mit reinem Furfurol.

Anfänglich habe ich versucht, ob das abfiltrierte Hydrazon dem angewandten Furfurol entspricht, indem ich gewogene Mengen Furfurol mit Phenylhydrazin gefällt, und dieses gewogen habe, wobei sich zeigte, dass das daraus berechnete Furfurol immer weniger ist, als das angewandte, wie die folgenden Zahlen erweisen.

Tabelle I.

Angewandtes Furfurol	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechnetes Furfurol	pCt.
0,3998 g	0,7310 g	0,3772 g	94,4
0,3722 „	0,6804 „	0,3511 „	94,3
0,3846 „	0,8012 „	0,3662 „	95,2

Weil ich reines Material angewandt hatte, und die Niederschläge sehr gut aussahen, mussten die Verluste durch die Löslichkeit des Hydrazons in dem Fäll- und Spülwasser verursacht sein. Um dieses zu beweisen, wurden ähnliche Mengen Furfurol mit wechselnden Mengen Wasser gelöst, gefällt und ausgewaschen. Die Resultate hiervon sind in Tabelle II wiedergegeben.

Hiermit ist festgestellt, dass die Wassermenge von Einfluss auf die Verluste ist. Bei Analyse 2 sind die Verluste am grössten (12,5 %). In Analyse 1 ist

nahezu ebenso viel Waschwasser, aber viel weniger Lösungswasser angewandt, und es sind die Verluste dadurch bedeutend geringer (4,1 %) geworden. Bei Analyse 3 ist nahezu so viel Lösungswasser wie bei 2, aber nur die Hälfte des Waschwassers vorhanden, wodurch der Verlust denn auch hier geringer ist (8 %).

Ich habe darauf versucht, festzustellen, wie gross bei bestimmten Mengen Fäll- und Spülwasser die Verluste sind. Ich habe dieses (Tabelle III) erstens festgestellt für 1000 ccm Lösungswasser und 200 ccm

Tabelle II.

	Angewandtes Furfurol	Menge Lösungswasser	Menge Waschwasser	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechnetes Furfurol	Procent Furfurol	Procent Verlust
1.	0,4634 g	100 ccm	300 ccm	0,8610 g	0,4443 g	95,9 %	4,1 %
2.	0,4186 „	450 „	350 „	0,7094 „	0,3661 „	87,5 „	12,5 „
3.	0,3700 „	350 „	150 „	0,6594 „	0,3403 „	92,0 „	8,0 „

Tabelle III.

A. Hydrazonverluste bei 1000 ccm Lösungs- und 200 ccm Spülwasser.

Angewandtes Furfurol	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechnetes Furfurol	Verlust an Furfurol
0,3750 g	0,6002 g	0,3097 g	0,0653 g
0,5340 „	0,8428 „	0,4349 „	0,0991 „
0,4110 „	0,6626 „	0,3419 „	0,0691 „
0,3434 „	0,5724 „	0,2968 „	0,0466 „
		Total-Verlust der 4 Bestimmungen	0,2801 g

0,0700 g Furfurol ist also der mittlere Verlust bei einer Bestimmung, was 0,1356 g Hydrazon entspricht.

Waschwasser, wie man sie bei der alten Weise des Destillierens mit Nachguss von 4 %iger Salzsäure bekommt, und ferner habe ich (Tabelle IV) den Verlust bestimmt bei 500 ccm Lösungs- und 100 ccm Waschwasser, welche Quantitäten ich bei meinen Analysen immer inne gehalten habe.

Tabelle IV.

B. Hydrazonverluste bei 500 ccm Lösungs- und 100 ccm Spülwasser.

Angewandtes Furfurol	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechnetes Furfurol	Verlust an Furfurol
0,3036 g	0,5356 g	0,2764 g	0,0272 g
0,1058 „	0,1644 „	0,0848 „	0,0210 „
0,4178 „	0,7598 „	0,3921 „	0,0257 „
0,1272 „	0,2018 „	0,1041 „	0,0231 „
0,3070 „	0,5388 „	0,2780 „	0,0292 „
Total-Verlust der 5 Bestimmungen			0,1260 g

0,0252 g Furfurol ist folglich der mittlere Verlust bei einer Bestimmung, was 0,0488 g Hydrazon entspricht.

Es kann befremden, dass bei der ersten Bestimmungsreihe nicht genau die doppelte Mittelzahl gefunden ist, wie bei der zweiten, weil die Flüssigkeitsquanta doch genau die doppelten waren. Aber beim Operieren mit solch grossen Mengen Flüssigkeit, werden die Fehler so gross, dass man bei den Einzelbestimmungen Differenzen von 43,5 (99,1—46,6) mg bekommt.

Für mich hat nur die Versuchsreihe der Tabelle IV Werth, da sie mit denselben Mengen Wasser vorgenommen ist, die ich immer bei meinen Analysen benutzt habe. Hier ist das Resultat genügend, denn die Abweichungen der Einzelzahlen von der Mittelzahl sind nicht zu gross, indem ich, obgleich ich mit Furfurolmengen von 0,1058 g bis 0,4178 g operiert habe, doch als Unterschied

zwischen höchster und niedrigster Bestimmung nur 8 mg gefunden habe. Weil zur Analyse 5 g Substanz genommen worden sind, repräsentiert dieses einen Unterschied von $\frac{0{,}008 \times 100}{5} = 0{,}16\,^0/_0$, was man bei dieser Methode vernachlässigen kann.

Ich habe folglich, auf obige Analysen gestützt, den mittleren Furfurolverlust bei weiteren Bestimmungen zu 0,025 g angenommen. Der mittlere Verlust an Hydrazon ist also 0,0484 g oder rund 0,05 g.

0,025 g Furfurol werden also als Hydrazon von 500 ccm (resp. mit Waschwasser 600 ccm) Flüssigkeit gelöst oder 1 in 20000. Dieses steht in Einklang mit E. Fischer's[1]) Angabe, dass eine Lösung von 1 Theil Furfurol in 10000 Teilen Wasser mit Phenylhydrazin nach 15 Minuten noch einen Niederschlag giebt, denn hiernach ist die Löslichkeit geringer als 1 : 10000.

b. Versuche zur Feststellung der Furfurolausbeute von Arabinose.

Fs war jetzt die Aufgabe, festzustellen, wie·viel Furfurol die Pentosen liefern. Auf dieses Verhalten habe ich Arabinose und Xylose untersucht, und zwar erst stets ein halbes Gramm, später geringere Mengen. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt.

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 17 S. 574.

Tabelle V.

Arabinose.

Angewandte Menge	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechn. Furfurol (Hydrazon × 0,516)	Corrigiertes Furfurol (vorige Zahl + 0,0252)	% Furfurol
1. 0,5000 g	0,4286 g	0,2212 g	0,2464 g	49,3 %
2. 0,5000 „	0,4196 „	0,2165 „	0,2417 „	48,3 „
3. 0,5000 „	0,4178 „	0,2156 „	0,2408 „	48,2 „
4. 0,5000 „	0,4362 „	0,2251 „	0,2503 „	50,1 „
5. 0,5000 „	0,4130 „	0,2131 „	0,2383 „	47,7 „
6. 0,2000 „	0,1554 „	0,0802 „	0,1054 „	52,7 „

Xylose.

Angewandte Menge	Gefundenes Hydrazon	Hieraus berechnetes Furfurol	Corrigiertes Furfurol	% Furfurol
1. 0,5000 g	0,4964 g	0,2561 „	0,2813 g	56,3 %
2. 0,5000 „	0,4956 „	0,2557 „	0,2809 „	56,2 „
3. 0,2500 „	0,2376 „	0,1226 „	0,1478 „	59,1 „
4. 0,1000 „	0,0854 „	0,0441 „	0,0693 „	69,3 „
5. 0,1000 „	0,0872 „	0,0450 „	0,0702 „	70,2 „
6. 0,1000 „	0,0886 „	0,0457 „	0,0709 „	70,9 „

Bei Anwendung von 0,5 g Arabinose bekam ich also:

40,3
48,3
48,2
50,1
47,7
———
5) 243,6
———
48,72 % oder rund 48,7 % Furfurol.

Bei Anwendung von 0,5 g Xylose bekam ich:

56,2
56,3
———
2) 112,5
———
56,25 % oder rund 56,2 % Furfurol.

Ich habe diese Zahlen als Basis angenommen für meine Analysen, obgleich bei Anwendung von weniger Material, sowohl Arabinose wie Xylose einen höheren Procentsatz an Furfurol geben.

Wenn in den angewandten 5 g Substanz viel weniger als 0,5 g oder 10 % Pentose vorhanden sind, erhält man procentisch mehr Furfurol, als man mit den Durchschnittszahlen berechnen würde, nämlich 53 % statt 49 % Arabinose und 59 % ja selbst 70 % statt 56 % Xylose. Man müsste also zur Umrechnung des erhaltenen Furfurols auf Pentosen, je nach den vorhandenen Mengen der letzteren, verschiedene Reductionsfactoren anwenden, was zwar an und für sich nicht unmöglich, aber von geringerer Bedeutung ist, weil man doch meistens nicht ausmachen kann, ob Arabinose oder Xylose vorhanden ist, und man desshalb doch nicht gewiss ist, ob bei 1 % Pentosegehalt die Zahl 48,7 % oder 56,2 % richtig ist, und man hierdurch schon grössere Unterschiede macht.

Übrigens sind auf Procente der angewandten 5 g Substanz umgerechnet, die Differenzen zwischen den Resultaten, die man bei Annahme von Ausbeuten von einerseits 48,7 % Arabinose, resp. 56,2 % Xylose, und andererseits 53 % Arabinose, resp. 70 % Xylose, an

Furfurol erhält, nicht bedeutend. Gesetzt, es seien bei Anwendung von 5 g Substanz 0,1 g Furfurol gefunden, so erhält man je nach den Factoren folgende Mengen Arabinose resp. Xylose:

$$0{,}1 \times \frac{100}{48{,}7} = 0{,}205\ \mathrm{g} = 4{,}1\ \%\ \text{Arabinose.}$$

$$0{,}1 \times \frac{100}{53} = 0{,}188\ \mathrm{g} = 3{,}8\ \%\ \text{"}$$

$$0{,}1 \times \frac{100}{56{,}2} = 0{,}178\ \mathrm{g} = 3{,}6\ \%\ \text{Xylose.}$$

$$0{,}1 \times \frac{100}{70} = 0{,}143\ \mathrm{g} = 2{,}9\ \%\ \text{"}$$

In manchen Fällen, so bei Holz und Stroh, weiss man, dass Xylose vorhanden ist, in anderen Fällen, so bei Rübenschnitzeln, weiss man, dass Arabinose vorhanden ist. In vielen Fällen weiss man nicht, was vorhanden ist, oder aber, dass beide vorhanden sind.

Man weiss also nicht in allen Fällen, ob man den Arabinose- oder den Xylosefactor anwenden soll, und in diesen Fällen, sowie dann, wenn beide Pentosen vorhanden sind, wendet man am besten und richtigsten einen allgemeinen Durchschnittsfactor an. Hierfür habe ich den Durchschnitt von den Arabinose- und Xylosefactoren, also von 48,7 und 56,2 genommen und 52,45 % oder rund 52,5 % Furfurol ist hiernach als Durchschnittsfactor für Pentosen[1]) benutzt.

---

[1]) Diese Zahlen werden also direct auf Hydrazon bezogen die folgenden:

$$\text{Arabinose giebt } \frac{48{,}7}{0{,}516} = 94{,}4\ \%\ \text{Hydrazon}$$

oder ein Teil Hydrazon entspricht

$$\frac{100}{94{,}4} = 1{,}06\ \text{Teilen Arabinose}$$

$$\text{Xylose giebt } \frac{56{,}2}{0{,}516} = 108{,}9\ \%\ \text{Hydrazon}$$

V. Anwendung der Methode zur Ermittelung des Pentosegehaltes in verschiedenen Naturproducten.

a. Stroh und Heuarten.

Nach den Untersuchungen von Allen befindet sich in Weizenstroh Holzgummi, das bei hydrolytischer Spaltung Xylose liefert, und welches er auch daraus extrahierte. Von Interesse schien es, zu untersuchen, in welcher Menge diese Substanz in den Stroharten vorkommt, weil wahrscheinlich ein grosser Teil der stickstofffreien Extractivstoffe daraus besteht. Schon Günther hat dieses für Weizenstroh untersucht. Ich habe nach meiner Methode sämmtliches mir zu Gebote stehendes Material analysiert.

Zur Herstellung der Durchschnittsproben wurde das Stroh mit einer Scheere zu Stücken von 2—5 cm zerschnitten und dann einige Stunden in den Wassertrockenschrank gestellt. Das so getrocknete Stroh wurde in einer kleinen Handmühle gemahlen und die durchgemahlene Substanz in einem Rundsiebe von 2 mm Lochweite abgesiebt. Der Rest wurde nochmals gemahlen und gesiebt. Dieses wurde wiederholt, bis kein Rest mehr blieb.

---

oder ein Teil Hydrazon entspricht

$$\frac{100}{108{,}9} = 0{,}92 \text{ Teilen Xylose.}$$

Pentose im allgemeinen giebt $\frac{52{,}5}{0{,}516} = 101{,}7\ \%$ Hydrazon

oder ein Teil Hydrazon entspricht $\frac{100}{101{,}7} = 0{,}98$ Teilen Pentose.

Man hat das gefundene Hydrazon also mit 1,06 zu multiplicieren, um den Gehalt an Arabinose zu erfahren, mit 0,92, um jenen an Xylose, und mit 0,98, um jenen an Pentose zu ermitteln.

Ich möchte ferner darauf aufmerksam machen, dass eine Menge von weniger als 1 % Pentose nach dieser Methode nicht mehr zu bestimmen ist, denn bei diesem Verfahren bleiben wie gesagt 0,025 g Furfurol als Hydrazon in Lösung und gehen verloren, dieses entspricht 0,05 g Pentose, also 1% bezogen auf 5 g Substanz.

Die also zerkleinerte Menge wurde mit der Hand gemischt, und eine Probe in einer weithalsigen, mit einem gut schliessenden Korkstopfen versehenen Glasflasche aufgehoben. Von diesen Proben wurden zu jeder Bestimmung 5 g in einem Kupferschiffchen abgewogen. Auch zur Trockenbestimmung benutzte ich 5 g.

Die Trockenbestimmung wurde ausgeführt, indem ich die abgewogene Menge Substanz drei Stunden in den Wassertrockenschrank stellte, dann eine Viertelstunde im Exsiccator erkalten liess und wog.

Weil Allen aus Weizenstroh nur Xylose erhielt, habe ich das gefundene Furfurol auf Xylose umgerechnet, aber auch zum Vergleich mit den weiter ausgeführten Analysen auf Pentose im allgemeinen.

1) Roggenstroh. Der Roggen gehörte zu der meist um Göttingen cultivierten Varietät und war bezeichnet als Göttinger Roggen.

5 g.
Trockenverlust = 0,1570 g = 3,1 %.
Trockensubstanz = 4,8430 g
5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	1,2374 g	1,2066 g	
Furfurol	0,6635 „	0,6476 „	
Furfurol proc.	13,3	12,9	13,1
do. auf Trockensubstanz	13,7	13,4	13,5
Xylose	1,1806 „	1,1523 „	
Xylose proc	23,6	23,0	23,3
do. auf Trockensubstanz	**24,4**	**23,8**	**24,1**
Pentose	1,2638 „	1,2335 „	
Pentose proc.	25,3	24,7	25,0
do. auf Trockensubstanz	26,1	25,5	25,8

2) Weizenstroh stammte von den hiesigen Versuchsfeldern und war aus verschiedenen Varietäten zusammengesetzt.

Ebenso wie das Material der vorigen und der folgenden Analysen, war auch dieses Stroh mit einer Handdreschmaschine gewonnen und enthielt fast keine Ähren.

5 g.
Trockenverlust = 0,1326 g = 2,6 %
Trockensubstanz = 4,8674 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	1,2978 g	1,3210 g	
Furfurol	0,6948 „	0,7066 „	
Furfurol proc.	13,9	14,1	14,0
do. auf Trockensubstanz	14,3	14,5	14,4
Xylose	1,2363 „	1,2573 „	
Xylose proc.	24,7	25,1	24,9
do. auf Trockensubstanz	**25,4**	**25,8**	**25,6**
Pentose	1,3234 „	1,3459 „	
Pentose proc.	26,5	26,9	26,7
do. auf Trockensubstanz	27,2	27,6	27,4

3) Gerstenstroh von Pfauengerste, ebenfalls den hiesigen Versuchsfeldern entstammend.

5 g.
Trockenverlust = 0,2488 g = 5,0 %
Trockensubstanz = 4,7512 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	1,1762 g	1,1752 g	
Furfurol	0,6319 „	0,6314 „	
Furfurol proc.	12,6	12,6	12,6
do. auf Trockensubstanz	13,3	13,3	13,3
Xylose	1,1244	1,1235 „	
Xylose proc.	22,5	22,5	22,5
do. auf Trockensubstanz	**23,7**	**23,7**	**23,7**
Pentose	1,2036 „	1,2027 „	
Pentose proc.	24,1	24,1	24,1
do. auf Trockensubstanz	25,4	25,4	25,4

4) Haferstroh, wahrscheinlich auch von verschiedenen Varietäten herstammend, lieferte die folgenden Zahlen:

5 g.
Trockenverlust = 0,1592 g = 3,2 %
Trockensubstanz = 4,8408 g
5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	1,2534 g	1,2216 g	
Furforol	0,6717 „	0,6553 „	
Furfurol proc	13,4	13,3	13,1
do. auf Trockensubstanz	13,8	13,2	13,5
Xylose	1,1952 „	1,1660 „	
Xylose proc.	23,9	23,3	23,6
do. auf Trockensubstanz	**24,7**	**24,1**	**24,4**
Pentose	1,2794 „	1,2482 „	
Pentose proc.	25,6	25,0	25,3
do. auf Trockensubstanz	26,4	25,8	26,1

5) Erbsenstroh von Victoria-Erbsen war ziemlich schlecht gedroschen und enthielt dementsprechend noch verschiedene ganze Hülsen.

5 g.
Trockenverlust = 0,2636 g = 5,3 %
Trockensubstanz = 4,7364 g
5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,8146 g	0,7920 g	
Furfurol	0,4453 „	0,4337 „	
Furfurol proc.	8,9	8,7	8,8
do. auf Trockensubstanz	9,2	9,4	9,3
Xylose	0,7923 „	0,7717 „	
Xylose proc.	15,8	15,4	15,6
do. auf Trockensubstanz	**16,7**	**16,3**	**16,5**
Pentose	0,8482 „	0,8261 „	
Pentose proc.	17,0	16,5	16,7
do. auf Trockensubstanz	**18,0**	**17,4**	**17,7**

6) Wiesenheu von guter Qualität und gutem Geruch enthielt wenig Unkraut und keine sauren Gräser. Die Hauptbestandteile wurden nicht einzeln bestimmt.

5 g.
Trockenverlust = 0,0718 g = 1,4 %
Trockensubstanz = 4,9282 g
5 g

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,8858 g	0,8678 g	
Furfurol	0,4821 „	0,4728 „	
Furfurol proc.	9,6	9,5	9,6
do. auf Trockensubstanz	9,7	9,6	9,7
Xylose	0,8578 „	0,8413 „	
Xylose proc.	17,2	16,8	17,0
do. auf Trockensubstanz	17,4	17,0	17,2
Pentose	0,9183 „	0,9006 „	
Pentose proc.	18,4	18,0	18,2
do. auf Trockensubstanz	**18,7**	**18,3**	**18,5**

7) Kleeheu. Weil ich mir kein Material vom vorigen Sommer verschaffen konnte, verwandte ich zwei Proben, die in gut schliessenden Gefässen auf der hiesigen Versuchstation schon während einiger Jahre aufbewahrt worden sind. Herr Dr. Pfeiffer stellte mir gütigst von diesem Material zur Verfügung. Die Etiquetten lauteten: „Erste Periode“ und „zweite Periode“, wahrscheinlich also bei anfangender Blüthe und beim Ende derselben geerntet. Das Material war sehr fein gepulvert und noch von gutem Geruche.

Erste Periode.

5 g.
Trockenverlust 0,3966 g = 7,9 %
Trockensubstanz 4.6034 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,4204 g	0,4190 g	
Furfurol	0,2419 „	0,2412 „	
Furfurol proc.	4,8	4,8	4,8
do. auf Trockensubstanz	5,2	5,2	5,2
Xylose	0,4304 „	0,4292 „	
Xylose proc.	8,6	8,6	8,6
do. auf Trockensubstanz	9,3	9,3	9,3
Pentose	0,4608 „	0,4594 „	
Pentose proc.	9,2	9,2	9,2
do. auf Trockensubstanz	**10,0**	**10,0**	**10,0**

Zweite Periode.

5 g.
Trockenverlust 0,3084 g = 6,2 %
Trockensubstanz 4,6916 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,4842 g	0,4892 g	
Furfurol	0,2748 „	0,2774 „	
Furfurol proc.	5,5	5,5	5,5
do. auf Trockensubstanz	5,9	5,9	5,9
Xylose	0,4890 „	0,4936 „	
Xylose proc.	9,8	9,9	9,8
do. auf Trockensubstanz	10.4	10,6	10,5
Pentose	0,5234 „	0,5284 „	
Pentose proc.	10,5	10,6	10,5
do. auf Trockensubstanz	**11,2**	**11,3**	**11,2**

Der Pentosegehalt hat sich also während der Blüthezeit vermehrt. [1])

Aus den obigen Versuchsreihen ergiebt sich, dass in dem Cerealienstroh stets recht viele Pentakohlehydrate enthalten sind, und zwar liegen die Werthe sehr nahe aneinander.

Leguminosenstengel dagegen geben viel weniger Pentosen.

Ein Gemisch von Gräsern und anderen Pflanzen, wie wir dieses in Wiesenheu vor uns haben, liefert eine Procentzahl, die in der Mitte zwischen beiden liegt.

b. Holzarten.

Bekanntlich stellte Koch [2]) zum ersten Male die Xylose aus Holz dar. Auch Tollens, Wheeler[3]), Allen[4]), und andere haben diesen Zucker aus verschiedenen Holzarten hergestellt.

Das Material, mit welchem ich arbeitete, war dasselbe, mit welchem Tollens, Wheeler und Allen operiert hatten. Es waren feine Sägespähne.

Da, soweit bekannt, die Holzarten nur Xylose gebende Substanzen enthalten, habe ich meine Analysen auf Xylose berechnet.

---

[1]) Obgleich man aus diesem einen Versuche noch keine allgemeinen Schlüsse ziehen darf, scheint es mir doch der Mühe wert, darauf hinzuweisen, dass auch die Rohfaser sich während der Blüthezeit vermehrt. Z. B. giebt Em. Wolff an (Landw. Fütterungslehre, 5te Auflage, S. 233)

Rothklee vor der Blüthe 4,5 % Rohfaser,
" " " " 5,8 % "

wenn ich diese Zahlen auf Trockensubstanz umrechne, und mit den meinigen für Pentosen vergleiche, bekomme ich:

	Rohfaser	Pentosen
Rothklee vor der Blüthe	25,5 %	10,0 %
" nach " "	29,6 %	11,2 %

[2]) Ber. 20, Ref. S. 145.

[3]) Inaugural-Dissertation Göttingen.

[4]) " " "

1. Buchenholz.

5 g.
Trockenverlust $\underline{0,6232 \text{ g}} = 12,5\,\%$
Trockensubstanz 4,3768 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	1,0270 g	1,0212 g	
Furfurol	0,5549 „	0,5519 „	
Furfurol proc.	11,1	11,0	11,0
do. auf Trockensubstanz	12,7	12,6	12,6
Xylose	0,9874 „	0,9820 „	
Xylose proc.	19,7	19,6	19,6
do. auf Trockensubstanz	22,5	22,4	22,4
Pentose	1,0570 „	1,0510 „	
Pentose proc.	21,1	21,0	21,0
do. auf Trockensubstanz	24,1	24,0	24,0

2. Fichtenholz. Wahrscheinlich vom Pinus Abies.

Wheeler bekam aus Fichtenholz nur ganz kleine Mengen Furfuramid, während er aus Buchenholz 1,4 % Xylose bekam. Ebenso erhielt Günther aus Fichtenholz weniger Furfurol, als aus Buchenholz. Meine Resultate stimmen hiermit überein.

5 g.
Trockenverlust $\underline{0,6318 \text{ g}} = 12,6\,\%$
Trockensubstanz 4,3682 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,3866 g	0,3744 g	
Furfurol	0,2245 „	0,2182 „	
Furfurol proc.	4,5	4,4	4,4
do. auf Trockensubstanz	5,1	5,0	5,0
Xylose	0,3995 „	0,3883 „	

	I	II	Mittel
Xylose proc.	8,0	7,8	7,9
do. **auf Trockensubstanz**	**9,1**	**8,9**	**9,0**
Pentose	0,4276 g	0,4162 g	
Pentose proc.	8,6	8,3	8,4
do. **auf Trockensubstanz**	9,8	9,5	9,6

c. Rübenrückstände.

Bekanntlich enthält Rübenmark beträchtliche Mengen von Arabinose liefernden Substanzen. Scheibler stellte daraus zum ersten Male die Arabinose her.[1]) Ebenso erhielten Allen[2]) und Tollens, sowie Schnelle aus Rübenschnitzeln Arabinose. Meine Analysen habe ich dem entsprechend auf Arabinose umgerechnet.

Mein Material bildeten die Rückstände, die im hiesigen Laboratorium bei dem Alkohol - Extractionsverfahren aus Rüben erhalten waren, d. h. sogenanntes Rübenmark. Die lufttrockne Masse wurde gemahlen und gemischt Bei der zweiten der unten folgenden Analysen hat Überschäumen stattgefunden, deshalb ist die Zahl 27,0 % weniger verlässlich als 27,8 %.

5 g.

Trockenverlust 0,4392 g = 8,8 %
Trockensubstanz 4,5618 g

5 g.

	I	II
Hydrazon	1,1486 g	1,1122 g
Furfurol	0,6177 „	0.5989 „
Furfurol proc.	12,4	12,0
do. **auf Trockensubstanz**	13.6	13,2

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 1. S 58, 108; 6. S. 612.
[2]) Inaugural-Dissertation Göttingen. Ann. Chem. 260, S. 301.

	I	II
Arabinose	1,2725 g	1,2298 g
Arabinose proc.	25,4	24,6
do. auf Trockensubstanz	**27,8**	**27,0**
Pentose .	1,1766 „	1,1408 „
Pentose proc.	23,5	22,8
do. auf Trockensubstanz	25,8	25,0

Diese Rübenrückstände schäumen beim Destillieren sehr stark, und die Verwendung eines grösseren Kolbens, z. B. von 350 ccm, ist bei diesem Materiale sehr empfehlenswerth.[1])

d. Kirschgummi.

Das Kirschgummi ist das Material, aus dem bekanntlich Arabinose hergestellt wird, und es ist so reich an Pentakohlehydraten, dass die Quantität des Furfurol-Hydrazons übergross ist und bei Anwendung von 5 g Material nicht in den gewöhnlichen Röhrchen abfiltriert werden kann. Ich wandte also nur je 2 g Kirschgummi an. Für Analysen von Kirschgummi in grösserem Maassstab würde man also die Apparate etwas grösser nehmen müssen. Mein Material bestand aus sehr gutem böhmischen Gummi. Aus einigen ganz klaren, grossen Stücken wurde nach dem Mahlen eine grössere Durchschnittsprobe hergestellt.

Das Furfurol habe ich natürlich auf Arabinose berechnet.

5 g.

Trockenverlust = 0,5180 g = 10,4 %
Trockensubstanz = 4,4820 g

[1]) Es sei hier bemerkt, dass die Furfurolbildung aus Arabinose etwas länger dauert, als diejenige aus Xylose.

2 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,8330 g	0,8058 g	
Furfurol	0,4548 „	0,4408 „	
Furfurol proc.	22,7	22,0	22,3
do. auf Trockensubstanz	25,3	24,6	24,9
Arabinose	0,9339 „	0,9051 „	
Arabinose proc.	**46,7**	**45,2**	**45,9**
do. auf Trockenzuschlag	52,1	50,4	51,2
Pentose	0,8863 „	0,8396 „	
Pentose proc.	43,3	42,0	42,6
do. auf Trockensubstanz	48,3	46,9	47,6

e. Steinnuss.

Ganz weisse Steinnussabfälle wurden zur Analyse verwendet.

5 g.

Trockenverlust = 0,4562 g = 9,1 %
Trockensubstanz = 4,4538 g

5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,0194 g	0,0094 g	
Furfurol	0,0350 „	0,0298 „	
Furfurol proc.	0,7	0,6	0,6
do. auf Trockensubstanz	0,8	0,7	0,7
Pentose	0,0667 „	0,0568	
Pentose proc.	1,3	1,1	1,2
do. auf Trockensubstanz	1,4	1,2	1,3

Steinnüsse haben also ebenso wie in Günther's Versuchen auch in den meinigen nur wenig Furfurol gegeben und enthalten in Folge dessen nur wenig Pentosen. In der That giebt ein durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure hergestellter Steinnussextract mit dem Phloroglucin - Salzsäure - Reagens von Wheeler und Tollens nur Gelb- oder Braun-

färbung, und die kirschrote Färbung, sowie die Absorptionsstreifen der Pentosen treten nicht auf.

Das hauptsächliche Kohlehydrat der Steinnuss liefert bekanntlich Mannose (Seminose) $C_6H_{12}O_6$, welche nicht zu den Pentosen gehört.

f. Zusammenstellung der obigen Resultate.

In der folgenden Tabelle finden sich die von mir erhaltenen Zahlen für Pentosen und diejenigen, welche Günther vor einiger Zeit mit ähnlichem Materiale erhalten hat, und ferner einige in der Litteratur vorhandene Durchschnittszahlen der sogenannten stickstofffreien Extractstoffe. Die letzteren habe ich dem landw. Kalender von Mentzel und v. Lengerke 1891 und Em. Wolff's Fütterungslehre 5. Auflage entnommen[1])

1) Die von Stone (Ber. 23 S. 3791) neuerdings, sowie früher von Wheeler und Allen erhaltenen Zahlen führe ich nicht mit an, weil dieselben nicht durch die Phenylhydrazinmethode, sondern durch Fällung als Furfuramid erhalten und also nicht mit den obigen Werten vergleichbar sind.

Sämmtliche Zahlen habe ich auf Trockensubstanz umgerechnet.

	Günther		de Chalmot			
	Furfurol %	Xylose resp. Arabinose %	Furfurol %	Pentose %	Xylose resp. Arabinose %	Durchschnittszahlen für stickstofffreie Extractstoffe. %
Roggen-Stroh			13,5	25,8	24,1	38,8
Weizen- „	13	26	14,4	27,4	25,6	43,1
Gerste- „			13,3	25,4	23,7	42,8
Hafer- „	13	26	13,5	26,1	24,4	42,2
Erbsen- „			9,3	17,7	16,5	40,5
Wiesenheu			9,7	18,5	17,2	48,9
Kleeheu I.			5,2	10,0	9,3	41,2
„ II.			5,9	11,2	10,5	45,4
Buchenholz			12,6	24,0	22,4	
Fichtenholz			5,0	9,6	9,0	
Rübenmark			13,6	25,8	27,8	
Kirschgummi[1])	15	30	24,9	47,6	51,2	
Steinnuss	1	2	0,7	1,3		

[1]) Günther und ich haben verschiedene Sorten Kirschgummi benutzt.

Aus diesen Zahlen ersieht man kein regelmässiges Verhältniss zwischen stickstofffreien Extractstoffen und Pentosen. Doch bemerkt man, dass mit Ausnahme

der Steinnüsse die Pentosen stets einen grossen Teil der stickstofffreien Extractivstoffe bilden. Man sieht von neuem, dass unter dem Namen stickstofffreie Extractstoffe eine Reihe verschiedener Kohlenhydrate oder ihnen nahe stehender Stoffe (Pentosane) zusammengefasst sind. Es ist möglich, durch Erhitzen derselben mit Säure, wobei die Hexa-Glycosen Lävulinsäure und die Penta-Glycosen Furfurol liefern, die Natur der stickstofffreien Extractstoffe teilweise näher zu definieren.

Jetzt ist jedoch noch ein Anderes in's Auge zu fassen, nämlich der Umstand, dass es nicht richtig ist, Pentosen selbst in den Pflanzen anzunehmen. Freilich erhält man dieselben bei der Hydrolyse der Pflanzenstoffe, aber sie bilden sich hierbei aus den amorphen Stoffen, die als „Gummi" bekannt sind. So entsteht Xylose aus dem Holzgummi oder dem Xylan, und Arabinose aus der Arabinsäure, für welche E. Schulze neuerdings den Namen „Araban" vorschlägt.

Vielleicht sind Xylan und Araban, wie Günther dieses schon anführte:

$$2\,C_5H_{10}O_5 - H_2O = C_{10}H_{18}O_9.$$

Vielleicht sind sie teilweise in noch mehr anhydrischer Form vorhanden, so dass sich die Reihe $C_5H_8O_4$, $C_{10}H_8O_9$, $C_5H_{10}O_5$ ergiebt, welche parallel zu der Reihe der Cellulose steht.

Man könnte also durch Verkleinerung der Pentosenzahlen nach dem Verhältniss $2\,C_5H_{10}O_5 : C_{10}H_{18}O_9$ oder einem ähnlichen zu den Procentzahlen für Araban und Xylan (die kurz Pentosan genannt werden mögen) gelangen, doch habe ich dieses, weil die Grundlagen der Berechnung noch nicht feststehen, einstweilen unterlassen.

VI. Versuche mit Rohfaser.

Die Methode der Furfuroldestillation ist, wie E. Schulze ebenfalls angegeben hat, geeignet, von neuem

zu beweisen, dass die Rohfaser, die nach Henneberg's Weender Methode[1]) erhalten wird, keine reine Cellulose ist, dass sie vielmehr meist erhebliche Mengen Pentakohlehydrate enthält, indem sie bei der Destillation mit Säuren Furfurol liefert. Die Rohfaser wird bekanntlich gewonnen, indem man die Vegetabilien nach einander mit 1.25 %iger Schwefelsäure, Wasser, 1,25 %iger Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether auskocht, resp. extrahiert, und es ist nie behauptet worden, dass der Rückstand reine Cellulose sei.

Schon Gudkow[2]) fand, dass man mit kochender Natronlauge nicht alle Furfurol gebende Substanz aus Kleie extrahieren kann, und dasselbe ist von Holz bekannt und vom Stroh anzunehmen.

In der That lässt sich das Holzgummi jedenfalls nur sehr langsam und unvollständig aus Holz extrahieren, und Allen hat es durch mehr als 10maliges Auskochen nicht völlig entfernen können, wenigstens hat die letzte Auskochung durch Fällen mit Alkohol und Salzsäure noch Niederschläge gegeben, welche mit Phloroglucin und Salzsäure lebhafte Pentosenreaction zeigten. E. Schulze[3]) fand in Rohfaser aus Lupinenschalen und anderen Substanzen noch furfurolbildende oder Pentosengruppen, und Schulze und Steiger[4]) fanden dasselbe für verschiedene Zellmembranen.

Ich stellte mir, um auch hierzu einen Beitrag zu liefern, Rohfaser aus 15 g Haferstroh nach der Weender Methode her.

Von der feuchten, nicht mit Alkohol und Aether behandelten Masse verwandte ich 5 g zur Bestimmung.

5 g.

Trockenverlust 3,3032 g = 66,1 %

Trockensubstanz 1,6968 g

---

[1]) Dasselbe gilt natürlich auch für die Methode von Holdefleiss.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1870, S. 360.

[3]) Ber. d. d. ch. Ges. 23, S. 2579.

[4]) Ber. d. d. ch. Ges. 23 S. 3330.

Hydrazon	0,1910 g
Furfurol	0,1236 „
Furfurol proc.	2,5
do. auf Trockensubstanz	7,4
Pentose	0,2354 g
Pentose proc.	4,7
do. auf Trockensubstanz	13,9

Die Haferstrohfaser hielt also erhebliche Mengen Pentosen. Ob gerade dieser Teil der Rohfaser nun zu den verdaulichen gehört, ist schwer zu sagen. Aus den Angaben von Gudkow möchte ich schliessen, dass ein Teil der Pentakohlehydrate, wenigstens für Omnivoren, schwer verdaulich ist, denn er fand, dass die Furfurol gebende Substanz der Kleie sich bei dem Passieren der Verdauungsorgane des Schweines in den Abgängen concentriert hatte, denn aus dem Koth bekam er eine relativ viel grössere Menge Furfurol, als aus der unverdauten Kleie.

VII. Versuche mit Eiweissstoffen.

Nach v. Udransky [1]) geben die wahren Eiweisskörper, wenn man sie mit ziemlich concentrierter Schwefelsäure destillirt, Furfurol, und unterscheiden sich hierdurch von den Leimstoffen, und v. Udransky meint, mehrere Reactionen der Eiweisskörper mit Säuren auf Furfurolbildung zurückführen zu können. Dieses letzte möchte ich nun sehr bezweifeln, weil ich, ebenso wie Günther, aus Proteïnstoffen nur Spuren Furfurol erhielt, wenn ich sie mit Salzsäure auf die gewöhnliche Weise destillierte.

a) Pferdefleischmehl, welches Prof. Külz in Marburg mit besonderer Sorgfalt hergestellt, und wovon er eine Probe an Prof. Tollens gütigst gesandt hatte.

---

[1]) Zeitschrift für Physiol. Chem. 12 S. 377.

Es enthielt keine reducierenden Substanzen mehr, denn ein Auszug mit kochender verdünnter Salzsäure reducierte Fehling'sche Lösung nicht.

Külz[1]) hat dieses Fleischmehl hergestellt, indem er den ganz feinen Fleischbrei 2 Tage mit Wasser bei 30—38° C. gähren liess, die Masse abpresste, trocknete und pulverte.

Das Material war hellgraugelb und ohne Geruch. Verwandt wurden 5 g. Die ersten ccm Destillat ergaben schwache Furfurolreaction. Diese hörte dann aber ganz auf, und ein Niederschlag von Hydrazon war nicht zu erzielen.

b) Caseïn. Das Material war im hiesigen Laboratorium bereitet und als fett- und kohlehydratfrei bezeichnet. Ich kochte es einige Zeit mit destilliertem Wasser, fügte Alkohol hinzu und colierte. Das gallertartige Caseïn wurde noch zwei Mal mit Alkohol ausgekocht, dann zwei Mal mit Aether gewaschen und getrocknet.

I. 5 g Substanz gaben keine Furfurolreaction.

Die Prüfung geschah, nachdem die ersten Tröpfchen abdestilliert waren.

II. 5 g gaben schwache Furfurolreaction.

Diese hörte aber auf, nachdem ungefähr 1 ccm überdestilliert war

Es haben also die untersuchten Proteïnstoffe nur spurenweise Furfurol geliefert.

Ob diese Spuren von dem Eiweiss selbst geliefert werden, oder ob nicht vielmehr trotz der angewandten Reinigungsmethoden noch sehr geringe Mengen Kohlehydrate in Verbindung mit den Eiweissstoffen vorhanden waren, ist nicht zu entscheiden.

Jedenfalls sind Theorien, die auf die Bildung von Furfurol aus Eiweissstoffen gebaut werden, höchst un-

---

[1]) E. Külz, Beiträge zur Kenntniss des Glycogens, S. 15. Marburg 1891.

wahrscheinlich, weil eben das Furfurol durch Destillation mit Salzsäure, nur äusserst spurenhaft aus Eiweiss entsteht.

VIII. Versuche mit Harn und Glycuronsäure.

Von Günther und Tollens[1]) ist schon angegeben, dass Glycuronsäure sich sowohl dem Phloroglucinreagens gegenüber, als auch beim Destillieren mit Salzsäure sehr ähnlich den Pentosen verhält, und dass das Glycuronsäure-Anhydrid 46 % Furfurol liefert.

Es war interessant, einige weitere Beiträge hierzu zu liefern, einige Derivate der Glycuronsäure, die Herr Prof. Tollens der Freundlichkeit des Herrn Prof. Külz verdankte, mit Salzsäure zu destillieren, und die Furfurolausbeute zn bestimmen.

1. Glycuronsäure-Anhydrid $C_6H_8O_6$ [2]) stand mir nicht zur Verfügung.

2. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$ [3]).

Wegen Mangels an Material konnte ich nur eine Bestimmung, und diese nur mit 0,35 g ausführen.

Euxanthinsäure	0,35 g
Hydrazon	0,0364 g
Furfurol	0,0439 „
Furfurol proc.	12,5

Nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{16}O_{10} = C_6H_8O_6 + C_{13}H_8O_4$$

Euxanthinsäure, Glycurons. Anhydrid, Euxanthon

entsprechen 2,295 Teile Euxanthinsäure, einem Theile Glycuronsäureanhydrid, und hiernach würde, da Euxanthinsäure 12,5 % Furfurol liefert, die Ausbeute aus Glycuronsäure-Anhydrid $12,5 \times 2,295 = 28,7$ % Furfurol gewesen sein.

---

[1]) Ber. 23, S. 1751.

[2]) Tollens Kohlehydrate, S. 324.

[3]) „ „ S. 330.

3. Urochloralsäure[1]) $C_8 H_{11} Cl_3 O_7$.

Urochloralsäure	0,25 g
Hydrazon	0,0338 g
Furfurol	0,0424 „
Furfurol proc.	17,0

Im Destillat waren Spuren von Oeltropfen, wahrscheinlich Trichloraethylalkohol, sichtbar.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Urochloralsäure}}{C_8 H_{11} Cl_3 O_7} = \underset{\text{Trichloraethylalkohol}}{C_2 H_3 Cl_3 O} + \underset{\text{Glycuronsäureanhydrid}}{C_6 H_8 O_6}$$

entsprechen 1,85 Teile Urochloralsäure, 1 einem Teil Glycuronsäureanhydrid, und hiernach würde, da 17,0 % Furfurol aus den Urochloralsäure erhalten worden sind, die Ausbeute aus Glycuronsäure-Anhydrid 17,0 × 1,85 = 31,4 % Furfurol gewesen sein.

Die kleinen Mengen der angewandten Substanzen in Anbetracht nehmend, kann man die Zahlen 28,7 und 31,4 als sehr nahe liegend ansehen. Sie sind sehr beträchtlich, aber sie stimmen freilich nicht mit der von Günther und Tollens angegebenen Zahl von 46 % Furfurol für Glycuronsäureanhydrid.

Vielleicht verhält sich freies Glycuronsäureanhydrid anders, als wenn diese Substanz in Verbindung mit anderen Stoffen vorhanden ist.

4. Harn.

Im Anschluss an die Glycuronsäure-Derivate habe ich normalen Menschenharn auf diese Weise untersucht, indem ich 200 ccm desselben bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade eindampfte, 100 ccm Salzsäure von 1,06 spec. Gew. zusetzte und destillierte.

Ich erhielt zuerst deutliche Furfurolreaction mit Anilinacetat, die aber bald verschwand. Bei dem Zusatz von Phenylhydrazinacetat entstand kein Niederschlag. Folglich ist weniger als 0,025 g Furfurol oder 0,0125 % aus diesem Harn entstanden.

[1]) Tollens Kohlehydrate, S. 327.

IX. Versuche zur Bestimmung von Methyl-Furfurol.

Ich habe schliesslich versucht, ob meine Methode auch zur Bestimmung von Methylfurfurol als Hydrazon brauchbar ist. Dieses würde zur Bestimmung von Rhamnose zu benutzen sein, da Rhamnose[1]) und wahrscheinlich sämmtliche Methylpentosen beim Destillieren mit Salzsäure Methylfurfurol liefern.

Methylfurfurol nun giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das nach den Angaben von Hill[2]), welcher dieses zum ersten Male herstellte, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

1. Rhamnose.

1 g schön krystallisierte reine Rhamnose wurde mit Salzsäure auf die gewöhnliche Weise destilliert. Das Destillat wurde 10 Minuten mit Phenylhydrazin gerührt.

Der Niederschlag schied sich in Tröpfchen, nicht in Krystallen ab. Das Abfiltrieren war nicht möglich, weil keine oder nur spurenweise Krystallisation beim Stehen eintrat.

2 Fucus (Seetang).

Nach den Untersuchungen von Bieler und Tollens[3]) liefert Fucus mit Salzsäure destilliert Furfurol, neben kleineren Mengen Methylfurfurol (Fucusol von Stenhouse) und enthält demzufolge neben einer Pentose eine Methylpentose. Die Methylpentose haben Günther und Tollens gewonnen und Fucose genannt.

Ich wandte von demselben Fucus an, welchen Bieler und Tollens zur Herstellung ihres Fucusols benutzt haben, und zwar 5 g zu jeder Bestimmung.

Das Filtrieren verlief ohne Schwierigkeiten, nur erlitt ich Verluste, weil die Substanz, die sich an der

[1]) Bulletin d. l. Soc. Chimique de Paris 1889 II S 788.
[2]) Ber. d. d. ch. Ges. 22 S. 607.
[3]) Ann d. Chemie 258 S. 110.

Federfahne abgesetzt hatte, weiche und fast ölige Consistenz besass und nicht auf das Filter zu bringen war. Ferner schmolz der ganze Niederschlag beim Trocknen zusammen.

5 g.
Trockenverlust = 0,5928 g = 11,9 %
Trockensubstanz = 4,4072 g
5 g.

	I	II	Mittel
Hydrazon	0,3632 g	0,3650 g	
Furfurol	0,2104 „	0,2114 „	
Furfurol proc.	4,2	4,2	4,2
do. **auf Trockensubstanz**	4,8	4,8	4,8
Pentose	0,4008 „	0,4027 „	
Pentose proc.	8,0	8,1	8,0
do. auf Trockensubstanz	9,1	9,2	9,1

Wenn diese Zahlen auch unter einander übereinstimmen, so sind sie doch mit verschiedenen Mängeln behaftet. Besonders ist neben dem durch die weiche Consistenz des Hydrazons veranlassten Verlust anzuführen, dass die Factoren der Umrechnung von Hydrazon auf Furfurol, sowie zur Umrechnung des letzteren auf Pentosen unverändert von den Arbeiten mit Arabinose und Xylose übernommen sind, obgleich im Fucus neben den Pentosen noch die Fucose, also eine Methylpentose vorhanden ist, deren Methylfurfurolausbeute unbekannt ist.

Diese Untersuchungen sind im agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen ausgeführt. Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tollens, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, und der mir stets in Allem die helfende Hand reichte, meinen innigsten, aufrichtigsten Dank zu bezeugen.

Ueber Condensationsproducte von Furfurol mit aromatischen Basen.

4

Einleitung.

Das Furfurol, welches sonst so viel Ähnlichkeit mit den aromatischen Aldehyden hat, zeigt von diesen, soweit bis jetzt bekannt war, eine Abweichung in seinem Verhalten zu Aminen, indem es mit den meisten derselben nicht die einfachen Condensationsproducte erzeugt, die von vielen aromatischen Aldehyden bekannt sind.

Weil mir dieses Verhalten von vorn herein höchst merkwürdig erschien, habe ich im Anschluss an die vorige Arbeit das Verhalten von Furfurol zu organischen Basen näher untersucht.

Über diesen Gegenstand haben schon andere Forscher gearbeitet und Folgendes angegeben:

Stenhouse[1]) erhielt aus salzsaurem Anilin und Furfurol in wässriger Lösung einen Farbstoff von der Zusammensetzung:

$$C_5H_4O_2 . 2C_6H_5NH_2HCl.$$

Auch mit Toluidin erhielt er eine analoge Verbindung. Die freie Base derselben wurde mit wässrigem Ammoniak als weisses Harz abgeschieden und zeigte die Zusammensetzung:

$$C_5H_4O_2 . 2. C_7H_7NH_2.$$

H. Schiff[2]) bestätigte diese Untersuchungen und erweiterte sie, indem er auch andere Amide, Amidosäuren und Säureamide auf Furfurol einwirken liess, teils direct und teils in alkoholischer Lösung.

---

[1]) Ann. 74 S. 282. 156 S. 197.

[2]) Ann. 201 S. 355. 239 S. 349.

Ich will die von ihm erhaltenen, hier in Betracht kommenden Resultate, behufs Vergleichung mit meinen Untersuchungen zusammenstellen:

Ite Gruppe.

Furfurol bildet mit einigen aromatischen Aminen Condensationsproducte, wobei sämtlicher Wasserstoff der Amidogruppe als Wasser abgespalten wird.

1) p. Amidophenol erzeugt in verdünnter, wässriger Lösung:

$$C_5H_4O . NC_6H_4OH.$$

2) Mit m. Toluylendiamin [1]) entsteht in verdünnter alkoholischer Lösung:

$$(C_5H_4O)_2 . C_7H_6N_2.$$

3) Benzidin giebt ebenfalls in verdünnter alkoholischer Lösung:

$$(C_5H_4O)_2 . C_{12}H_8N_2.$$

4) β Naphtylamin erzeugt trocken gemischt:

$$C_5H_4O . C_{10}H_7N.$$

Die Verbindungen, die mit den ersten drei Aminen entstehen, geben mit verdünnter Salzsäure, unter Aufnahme von einem Molekül Wasser, rote Farbstoffe. Das Hydrochlorid des Naphtylaminderivats ist gelb und enthält dieses Wassermolekül nicht, löst sich aber mit roter Farbe in verdünntem Alkohol.

IIte Gruppe.

Mit anderen aromatischen Aminen zeigt Furfurol ein abweichendes Verhalten, indem sich bei der Reaction kein Wasser abspaltet.

1) Anilin giebt als salzsaures Salz in wässriger Lösung den Farbstoff:

$$C_5H_4O_2 . 2\,C_6H_5NH_2 . HCl.$$

Diese Verbindung ensteht auch, wenn salzsaures Anilin und Furfurol im Verhältnis von je einem Molekül in wenig Alkohol gelöst werden und zu dieser

---

[1]) Nach Ladenburg (Ber. 11 S. 595) liefert o. Toluyendiamin mit Furfurol ein normales Aldehydin.

Lösung noch ein Molekül freies Anilin hinzugesetzt wird. Also:

$$C_5H_4O_2 + C_6H_5NH_2 . HCl. + C_6H_5NH_2.$$

2) Toluidin (Para oder Para + Ortho?) verhält sich dem Anilin analog und erzeugt:

$$C_5H_4O_2 . 2C_7H_7NH_2 . HCl.$$

3) Diphenylamin trocken mit Furfurol gemischt und bis 150° C. erhitzt, bildet ein rotbraunes Oel, das bei 0° C. krystallinisch erstarrt. Die freie Base wurde nicht näher untersucht. Das Salz, welches auf Zusatz von Salzsäure entsteht, entspricht der Formel:

$$C_5H_4O_2 . 2(C_6H_5)_2NH . HCl.$$

4) m. Nitroanilin giebt in verdünnter alkoholischer Lösung:

$$C_5H_4O_2 . C_6H_4NO_2 . NH_2.$$

Die hierbei entstandenen Verbindungen sind oder bilden sämtlich Farbsalze.

IIIte. Gruppe.

Fette Amine gehen Verbindungen von dem Character der Ammoniumbasen ein (Ann. 201 S. 363) und bilden mit Ausnahme von Harnstoff und Aethylharnstoff keine Farbsalze (Ann. 239 S. 353).

Obgleich es nach den angeführten Ergebnissen nicht zu erwarten war, dass eine nähere Untersuchung der Condensationsproducte von Furfurol mit Basen lohnend sein würde, habe ich dabei doch Resultate erhalten, welche von den Schiff'schen Angaben wesentlich abweichen, und die ich nunmehr mitteilen will.

1. Furfurol-Benzylamin.

Als ich Benzylamin und Furfurol im Verhältnis von je einem Molecül mischte, entstand in der anfänglich ganz klaren Flüssigkeit nach einiger Zeit eine Trübung, die von abgespaltenem Wasser herrührte. Das Gemisch erwärmte sich hierbei ziemlich erheblich.

Die eingetretene Reaction ist nicht schwer zu deuten. Das Furfurol geht mit dem Benzylamin eine Condensation ein und verhält sich demnach analog den ihm so ähnlichen aromatischen Aldehyden.

Als die Reaction beendet war, sank auf Zusatz von Wasser ein braunes, alkalisch reagierendes Oel zu Boden. Zur Reinigung dieses rohen Productes, versuchte ich einen Theil des Oeles mit Dampf zu destillieren. Es zerfiel hierbei aber vollkommen in die Componenten.

Ich trocknete hierauf den Rest mit festem Kali, welches ich einige Male erneuerte. Die Flüssigkeit wurde dabei schwarz, was auf Zersetzung von überschüssig vorhandenem Furfurol zurückzuführen sein mag.

Als das Oel trocken war, filtrierte ich durch ein Filterplättchen direct in einen Destillationskolben. Die Flüssigkeit liess sich auf diese Weise sehr bequem von den darin schwebenden Stückchen festen Kalis trennen. Ich destillierte hierauf im Vacuum und erhielt, abgesehen von geringem Vorlauf, eine neue, wohl characterisierte, ölige Base, welche bei 155° C. (unc.) und 11 mm siedete.

Obgleich diese Base vollkommen farblos überdestillierte färbte sie sich an der Luft rasch gelb und

braun. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

$$C_5H_4O . C_7H_7N.$$

I. 0,1571 g Substanz gaben 0,4458 g Kohlensäure = 77,40 % Kohlenstoff und 0,0861 g Wasser = 6,11 % Wasserstoff.

II. 0,2616 g Substanz gaben bei 16,0° C. und 740,5 mm 17,65 ccm feuchten Stickstoff = 7,66 % Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO$.
C	77,40 %	—	77,84 %
H	6,11 „	—	5,95 „
N	—	7,66 %	7,57 „

Obgleich die Base sich in Säuren vollkommen klar löst, ist jedoch diese Lösung höchst unbeständig. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung auf, welche von abgeschiedenem Furfurol herrührt.

Die Verbindung wird auch schon von heissem Wasser zersetzt, wie sich bei dem Versuche, sie mit Wasserdampf zu destillieren, herausstellte. (s. o.)

Der Körper gleicht in dieser Unbeständigkeit den Condensationsproducten von manchen aromatischen Aldehyden mit fetten Basen.

Wenn Schiff behauptet, dass Benzylamin nicht auf Furfurol einwirkt, rührt dieses wahrscheinlich daher, dass er mit concentrierter, alkoholischer Lösung gearbeitet hat. Die Einwirkung von Furfurol auf Benzylamin ist nämlich, obgleich exothermisch, doch sehr schwach, sodass schon durch eine geringe Verdünnung des Gemisches, z. B. durch Anwendung eines Ueberschusses von Benzylamin, die Reaction sehr verzögert wird.

Mit trockener Salzsäure[1]) erhielt ich ein gelblich

---

[1]) Ueber die Herstellung dieses Hydrochlorids weder ich nachher sprechen.

weisses, krystallinisches Hydrochlorid, welches aber so energisch Wasser anzog, dass es sogleich zerfloss, wobei ein starker Geruch nach Furfurol auftrat.

2. Furfurol-Piperidin.

Piperidin habe ich ebenfalls auf sein Verhalten gegen Furfurol geprüft.

Das Piperidin, welches mir zu Gebote stand, war wasserhaltig. Ich trocknete es deshalb einen Tag mit festem Kali.

Das trockene Piperidin mischte ich mit dem Furfurol im Verhältnis von zwei zu einem Molekül. Nach kurzer Zeit trat unter bedeutender Erwärmung Reaction ein, die sich auch durch Wasserausscheidung kund gab.

Das Reactionsproduct behandelte ich ebenso wie die Benzylaminverbindung, trocknete es mit Kali und destillierte es im Vacuum.

Auch diese Verbindung ist eine farblose, ölige Base, welche bei 157,5—158,5° C. (unc.) und 14 mm siedet.

Durch die Analysen wurde folgende Zusammensetzung festgestellt:

$$C_5H_4O(C_5H_{10}N)_2$$

I. 0,2253 g Substanz gaben 0,5981 g Kohlensäure = 72,39 % Kohlenstoff und 0,1997 g Wasser = 9,86 % Wasserstoff.

II. 0,2154 g Substanz gaben bei 15,9° C. und 749,5 mm 22,6 ccm feuchten Stickstoff = 11,51 % Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O$
C	72,39 %	—	72,58 %
H	9,86 „	—	9,68 „
N	—	11,51 %	11,29 „

Diese Base verhält sich ebenso wie die Benzylamin-

verbindung. Ihre Lösungen in Säuren zersetzen sich rasch unter Abscheidung von Furfurol.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich die Verbindung schon bei derselben Temperatur, bei welcher sie im Vacuum siedet, unter Bildung eines schwarzen Harzes.

Es gelang nicht die Base in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Zur Herstellung des salzsauren Salzes löste ich etwas der freien Base in trockenem Aether und sättigte mit trockenem Salzsäuregas. Das Hydrochlorid schied sich hierbei sofort aus. Es wurde möglichst rasch auf der Saugpumpe filtriert, mit trockenem Aether ausgewaschen, auf Thonteller abgespresst und im Vacuumexsiccator über Natronkalk gestellt.

Das so hergestellte reine Hydrochlorid bildet eine graugelbe. sehr hygroscopische, mit Wasser leicht zersetzliche Masse.

Die Analyse ergab die Verbindung als ein Dihydrochlorid, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

0,1768 g Substanz gaben 0,1585 g Silberchlorid = 22,91 % Chlorwasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl$
HCl	22,91 %	22,74 %

Zur Herstellung des Platindoppelsalzes löste ich das Hydrochlorid in wenig Alkohol und setzte eine concentrierte Platinchloridlösung hinzu. Sogleich schied sich eine gelbe Krystallmasse aus. Ich liess dennoch das Gemisch über Nacht im Exsiccator stehen. Der Alkohol war am nächsten Morgen völlig verdampft. Ich extrahierte die trockene Masse mit Alkohol, presste sie zwischen Papier ab und troknete sie über Schwefelsäure.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,0573 g Platin = 31,17 %,

II. 0,2226 g Substanz gaben 0,0701 g Platin = 31,49 %.

III. 0,2634 g Substanz gaben 0,0828 g Platin = 31,44 %.

Gefunden

	I.	II.	III.
Pt.	31,17 %	31,49 %	31,44 %.

Berechnet für	Berechnet für
$C_{15}H_{24}N_2O.2HCl\,PtCl_4$	$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$
29,58 %	33,75 %

Die analysierte Substanz bestand demnach aus einem Gemisch der Platindoppelsalze von Furfurol-Piperidin und Piperidin.

In dem alkoholischen Filtrat musste somit Furfurol vorhanden sein. In der That gelang es nach Entfernung des Platinchlorids mittels Salmiak, die Gegenwart von Furfurol mit Anilinacetat nachzuweisen.

Die Entstehung eines krystallinischen Additionsproductes von Brom mit Piperidin legte die Wahrscheinlichkeit nahe, dass eine ähnliche Verbindung auch mit Furfurol-Piperidin zu erhalten sei.

Wirklich erzeugt Bromwasser in einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Salzes anfänglich eine Trübung, welche sich zu Oeltröpfchen ansammelt. Diese erstarren in der Kälte krystallinisch und bleiben darauf auch bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Selbst bei Ueberschuss von Brom kann aber in der Lösung Furfurol nachgewiesen werden, was auf Zersetzung deutet.

Ebenso wie mit Bromwasser entsteht auch mit Brom in einer schwefelsauren Lösung von Furfurol-Piperidin ein Niederschlag, nur geschieht dieses viel schneller, und die angewandte Base hat somit weniger Gelegenheit sich zu zersetzen.

Das ausgeschiedene Product enthielt aber noch sehr viel freies Brom, und war deshalb nur in der Kälte in festem Zustande haltbar, während es bei Zimmertemperatur zerfloss.

Nach längerem Stehen über Kali im Vacuum schieden sich Krystalle aus. Diese wurden auf Thonteller gestrichen und nochmals über Kali gestellt. Sie nahmen mit der Zeit eine gelbrote Farbe an. Die Analysen dieser Krystalle zeigten auch hier wie vorher den teilweisen Zerfall des angewandten Condensationsproductes.

I. 0,1403 g Substanz gaben 0,1971 g Silberbromid = 59,94 % Brom.

II. 0,2027 g Substanz gaben 0,2202 g Kohlensäure = 29,56 % Kohlenstoff und 0,0709 g Wasser = 3,90 % Wasserstoff.

III. Schwefelsäure war spurenweise vorhanden.

	Gefunden			Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{24}N_2OBr_4$	$C_5H_{11}NBr_2$
C	—	29,56 %	—	31,69 %	24,49 %
H	—	3,90 „	—	4,23 „	4,53 „
Br	59,94	—	—	56,34 „	65,31 „
SO_3	—	—	Spur.	—	—

Das Bromadditionsproduct ist löslich in Alkohol und Chloroform, aber unlöslich in Aether und Ligroin. Demnach musste es sich auch niederschlagen, wenn Ligroinlösungen von Furfurol-Piperidin und Brom zusammengebracht wurden.

Als ich die Bromlösung direct nach der Herstellung (zur Vermeidung von Bromwasserstoffbildung) zu der Furfurol-Piperidinlösung hinzufügte, schied sich das gebildete Bromadditionsproduct als ein Oel aus, das sich, noch bevor ich es filtriert hatte, in ein braunes Harz umwandelte.

Von der Reinigung dieses Harzes habe ich abgesehen.

3. Furfurol-Anilin.

Anilin wurde im Verhältnis von je einem Molekül mit Furfurol gemischt. Nach kurzer Zeit entstand ebenso wie bei den vorher genannten Aminen unter Wasserabscheidung eine Reaction. Als diese beendet

war, kühlte ich das Product in einer Kältemischung ab. Die Masse blieb anfangs flüssig, aber erstarrte sodann bei der geringsten Erschütterung.

Die Krystalle wurden auf Thonteller gestrichen und im Vacuum über Schwefelsäure weiter getrocknet. Bei der Destillation im Vacuum ging die Hauptmenge bei 163—164° C. (unc.) und 19 mm als ein hellgelbes Oel über, das wieder leicht zu einer gelben Krystallmasse erstarrt.

Farblos habe ich die Verbindung nicht bekommen können, weder durch Umkrystallisieren aus trockenem Aether, noch durch wiederholtes Destillieren.

Nach den Analysen (des Oels) erwies sich die Verbindung als:

$$C_5 H_4 O . C_6 H_5 N.$$

I. 0.1464 g Substanz gaben 0,4152 g Kohlensäure = 77,32 °/₀ Kohlenstoff und 0,0719 g Wasser = 5,46 °/₀ Wasserstoff.

II. 0,2366 g Substanz gaben bei 16° C. und 744,5 mm 17,4 ccm feuchten Stickstoff = 8,39 °/₀ Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11} H_9 NO$
	I.	II.	
C	77,32 °/₀	—	77,19 °/₀
H	5,46 „	—	5,26 „
N	—	8,39 °/₀	8,18 „

Die Verbindung schmilzt bei 58° C. Der Schmelzpunkt bleibt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus tockenem Aether constant.

An der Luft verfärben sich die Krystalle rasch, werden erst gelb, dann rot. In verdünnter Salzsäure löst sich die Verbindung klar auf. Das Verhalten der sauren Lösungen habe ich eingehender bei den durchaus ähnlichen o. und p. Toluidinverbindungen untersucht, und werde dasselbe auch daselbst beschreiben. (s. u.)

4. Furfurol-o. Toluidin.

Auch o. Toluidin verhält sich mit trockenem Furfurol gemischt genau so wie Anilin. Das Condensationsproduct konnte ebenfalls zum Erstarren gebracht werden.

Ebenso wie die Anilinverbindung wurden auch diese Krystalle getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Die reine Verbindung bildet auch hier ein gelbes Oel oder fast farblose Krystalle. Die Verbindung siedet bei 171—172° C. (unc.) und 19 mm.

Die Formel $C_5H_4O . C_7H_7N$ wurde durch Bestimmung des Stickstoffes festgestellt.

0,2234 g Substanz gaben bei 13,6° C. und 756,5 mm 14,25 ccm feuchten Stickstoff = 7,49 % Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
N	7,49 %	7,57 %

Die Krystalle schmelzen bei 54—55° C. Der Schmelzpunkt bleibt beim Krystallisieren aus trockenem Aether constant.

Obgleich auch diese Verbindung sich an der Luft rasch rot färbt, geschieht dieses doch langsamer als bei der Anilin- und der nachher zu besprechenden p. Toluidinverbindung.

In verdünnter Salzsäure lösen die Krystalle sich mit gelber Farbe vollständig auf. Selbst nach 24 Stunden habe ich in der Lösung noch keine Spur von Rötung oder von Furfurolabscheidung[1]) wahrnehmen können. Auf Zusatz von Anilin, o- oder p. Toluidin scheiden sich aus der sauren Lösung rote Farbstoffe aus, die den Farbsalzen von Stenhouse entsprechen dürften. Beim Kochen der sauren Lösungen entsteht

[1]) Das Hydrochlorid dieser Verbindung ist also beständiger als dass der Condensationsproducte von Benzylamin und Piperidin.

ein sehr starker Geruch nach Furfnrol und die Verbindung verhält sich also wie ein einfaches Condensationsproduct.

5. Furfurol-p. Toluidin.

p. Toluidin verhält sich ganz wie o. Toluidin.

Das Furfurol-p. Toluidin zeigt die Zusammensetzung:

$$C_5H_4O.C_7H_7N$$

wie folgende Zahlen beweisen:

I. 0,2812 g Substanz gaben bei 21,8° C. und 749 mm I9,9 ccm feuchten Stickstoff = 7,89 % Stickstoff.

II. 0,1899 g Substanz gaben bei 21,4° C und 748 mm 13,15 ccm feuchten Stickstoff = 7,74 % Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{11}NO$
N	7,89 %	7,74 %	7,57 %

Bei der Destillation wird die Temperatur bei 184° C. (anc.) und 19 mm constant.

Der Schmelzpunkt ist auffallenderweise bedeutend niedriger als der der Orthoverbindung, nämlich 43 bis 44° C. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus trockenem Aether verändert er sich jedoch nicht.

Die Lösungen in verdünnter Salzsäure verhalten sich genau so, wie die der o. Toluidinverbindung.

6. Verhalten von Diphenylamin.

Nach der Angabe von Schiff verbinden sich Diphenylamin und Furfurol ohne Wasserabspaltung, wenn man sie im Verhältnis von zwei zu einem Molekül trocken mischt und bis 150° C. erwärmt. Es entsteht dann ein braunes Oel, welches bei 0° C. erstarrt.

Ich habe diese Angabe geprüft und ein in dem angegebenen Verhältnis hergestelltes Gemisch von Diphenylamin und Furfurol längere Zeit im Oelbade auf 150° C. erhitzt. Weil Furfurol sich bei dieser Temperatur an der Luft schnell bräunt, so habe ich, um

dies möglichst auszuschliessen, die Operation in einem kurzen Rohre ausgeführt, welches durch einen mit Capillarrohr versehenen Stopfen verschlossen war.

Beim Erkalten erhielt ich wirklich ein leicht gefärbtes Oel, dass sich aber als eine übersättigte Lösung des Diphenylamins erwies. Auf Zusatz von einem Krystall dieser Substanz erstarrte alsbald die ganze Masse krystallinisch.

Nachdem ich die Krystalle auf Thonteller abgepresst hatte, reinigte ich sie durch zweimaliges Umkrystallisieren aus trockenem Aether.

Die reine Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 55° C. (Schmelzpunkt des Diphenylamins = 54° C.) Die Stickstoffbestimmung hob den letzten Zweifel bezüglich ihrer Constitution auf.

0,2240 g Substanz gaben bei 18,8° C. und 752 mm 16,2 ccm feuchten Stickstoff = 8,27 % Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N$
N	8,27 %	8,28 %

Die Schiff'sche Annahme beruht hiernach wohl auf einem Irrtum.

Ebensowenig wie ein Additionsproduct gelang es auch aus Furfurol und Diphenylamin ein Condensationsproduct zu erhalten, was nicht zu verwundern, da das Diphenylamin so schwach basisch ist, dass man schon aus den Salzen desselben durch Waschen mit Wasser alle Säure entfernen kann.

7. Verhalten von Säureamiden.

Von Säureamiden habe ich Benzamid und Formamid mit Furfurol gemischt. Bei schwachem Erwärmen lösten sie sich vollkommen klar auf, aber schieden sich beim Erkalten wieder aus.

Eine Reaction trat nicht ein.

8. Versuche behufs Eliminierung des Sauerstoffes im Furfurankerne.

Um zu versuchen, ob der Sauerstoff des Furfurankernes in den besprochenen Condensationsproducten auf einfache Weise zu eliminieren ist, wurde eine kleine Menge der Furfurol-Piperidinverbindung mit concentrierter Ameisensäure eine Stunde im Rohr auf 200° C. erhizt.

Im Rohr, welches sich unter sehr starkem Druck öffnete, befand sich eine mit schwarzer Kohle durchsetzte hellbraune Flüssigkeit. Dieser Inhalt wurde in einen Kolben gespült, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert.

Das basische Destillat war etwas trübe, was von Furfurolalkohol herrühren mag.

Obgleich nach v. Baeyer dieser Alkohol mit Salzsäure grün wird, so habe ich doch mit dem Destillat keinerlei Färbung erzielen können, wahrscheinlich ist diese Reaction nicht empfindlich genug, um Spuren von Furfurolalkohol anzuzeigen.

Zu demselben Zwecke, wie im vorigen Versuch unterwarf ich das trockene Hydrochlorid von Furfurol-Piperidin der trockenen Destillation.

Ich stellte hierzu direct in einem Destillationskolben eine Lösung der freien Base in trockenem Aether her und sättigte mit trockener Salzsäure.

Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Kolben im Graphitbade erhitzt.

Es destillierte bei ca. 110° C. ein braunes, alkalisch reagierendes, nach Piperidin riechendes Oel über. Gase entwickelten sich nicht. Der Rückstand im Kolben war eine sehr harte kohlige Masse. Diese zeigte nach Behandlung mit concentrierter Salpetersäure in der Kälte nur schwache Reaction auf Chlor.

Als ich aber eine kleine Menge dieser Kohle mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. im Rohr auf 150° C.

erhitzte, ging sie vollständig in Lösung und gab mit Silbernitrat eine starke Fällung.

Ein anderer Teil des Destillations-Rückstandes wurde darauf fein gepulvert und mit Alkohol einige Stunden am Rückflussrohr digeriert. Die braune, schwach alkalische Lösung wurde filtriert, mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es schossen farblose Krystalle an, die von der Natronlauge wohlgebräunt, aber nicht gelöst wurden, folglich kein salzsaures Piperidin waren.

Auf das weitere Verhalten dieser Verbindung bin ich nicht eingegangen, weil es mir hierzu an Zeit mangelte. Das nähere Studium dieser trockenen Destillation scheint aber durchaus lohnend.

9. Versuch zur Herstellung einer Farbbase.

Weil die Farbsalze von Stenhouse ein Molekül salzsaures Anilin (resp. Toluidin) mehr enthalten, als die von mir hergestellten Condensationsproducte, so war es zu erwarten, dass beim Erhitzen von einem dieser Condensationsproducte mit salzsaurem Anilin sich Farbsalze bilden würden.

Wirklich habe ich durch Erhitzen von Furfurol-Anilin mit salzsaurem Anilin einen violetten Farbstoff erhalten. Hydrochloride von anderen aromatischen Basen erzeugen ebenfalls Farbsalze. Die freien Basen dieser Farbsalze sind noch sehr wenig bekannt, und vielleicht noch nie in reinem Zustande erhalten worden. Die Möglichkeit lag vor, dass sie sich synthetiseh bildeten, wenn Furfurol - Anilin (Toluidin) mit freien aromatischen Basen erhitzt wurde.

Ich mischte daher Furfurol- o. Toluidin und Anilin zu gleichen Molekülen und erhitzte sie im Rohr $1^1/_2$ Stunden auf 305° C. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur sehr geringer Druck. Der Inhalt war bis auf einige Tröpfchen Anilin vollkommen verkohlt.

Ich extrahierte mit Aether, erhielt aber auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure keinen Farbstoff.

Im Anschluss an die mitgeteilten Resultate kann ich es nicht umgehen, auf die Schiff'schen Untersuchungen zurückzukommen.

Er löste gleiche Moleküle einer aromatischen Base als salzsaures Salz und Furfurol in wenig Alkohol, worauf die Lösung allmählig tief rot wurde. Nachher setzte er noch freie Base im Verhältnis von einem Molekül hinzu, worauf das Farbsalz sich ausschied.

Als ich statt gleicher Moleküle einen Ueberschuss von Furfurol anwandte, bekam ich mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung eine gelbe Farbe, ein Verhalten, welches auch Furfurol- o. und p. Toluidin in verdünnter Salzsäure gelöst zeigt.

Auf vermehrten Zusatz von salzsaurem Anilin, bekam ich schliesslich eine rothe Farbe. Anfangs war demnach höchst wahrscheinlich nur das salzsaure Salz des Condensationsproductes entstanden, welches mit überschüssigem Anilin ein Farbsalz bildet, wie auch beim Erhitzen eines trockenen Gemisches von Furfurol - Anilin und salzsaurem Salze von aromatischen Basen Farbsalze entstehen. (s. o.) Es braucht nur eine Spur im Ueberschuss zu sein, um die Farbe wahrnehmbar zu machen, weil diese Farbstoffe äusserst stark färben.

Wenn gleiche Moleküle salzsaures Anilin und Furfurol gemischt werden, wird die Lösung nach Schiff allmählig rot. Dieses konnte einerseits von einem spurenweisen Ueberschuss von Anilin herrühren. Wahrscheinlich aber wird das einfache Condensationsproduct (wenigstens in Lösung) teilweise in die Componenten zerlegt, worauf sich die frei werdenden Moleküle des salzsauren Anilins mit Molekülen von salzsaurem Furfurol-Anilin zu Farbstoffmolekülen vereinen. Diese Farbstoffmoleküle werden von Wasser (oder Alkohol)

nicht oder nur wenig zerlegt und können sich hierdurch langsam (vielleicht bis zu einer bestimmten Grenze) vermehren.

Im Einklang hiermit steht, dass dieser Farbstoff bei Gegenwart von Furfurol beständig ist.

Wenn im Anfang ein Ueberschuss von Furfurol vorhanden ist, so wird die Aussicht zur Bildung von Farbstoffmolekülen eine viel kleinere und es tritt während der Beobachtungszeit keine Rotfärbung auf.

Das Besprochene gilt aber jedenfalls nur für concentriertere Lösungen, weil nach meinen eigenen Beobachtungen verdünnte saure Lösungen von reinem o. oder p. Toluidin auch nach 24 Stunden noch keine Spur von Rotfärbung zeigen. (s. o.)

Das Furfurol- β Naphtylamin stellte Schiff auf dieselbe Weise her, auf welche ich meine Condensationsproducte erhalten habe.

Diese Verbindung ist dann auch ein einfaches Condensationsproduct, das vollkommen dem Furfurol-Anilin entspricht. Das salzsaure Salz ist gelb, aber in alkoholischer Lösung rot. Nach dem Vorhergehenden scheint es mir wahrscheinlich, dass dieses durch Bildung von Spuren eines Farbstoffes kommt. Ich habe diese Angabe aber nicht geprüft.

Ich glaube in den mitgeteilten Resultaten das Verhalten des Furfurols zu organischen Basen etwas aufgeklärt zu haben. Namentlich hat die Ähnlichkeit jener Verbindung mit den aromatischen Aldehyden auch durch diese Versuche eine weitere Bestätigung gefunden, indem in der grossen Mehrzahl der geprüften Fälle, sowohl mit fetten, als auch mit aromatischen Basen, einfache Condensationsproducte erhalten wurden.

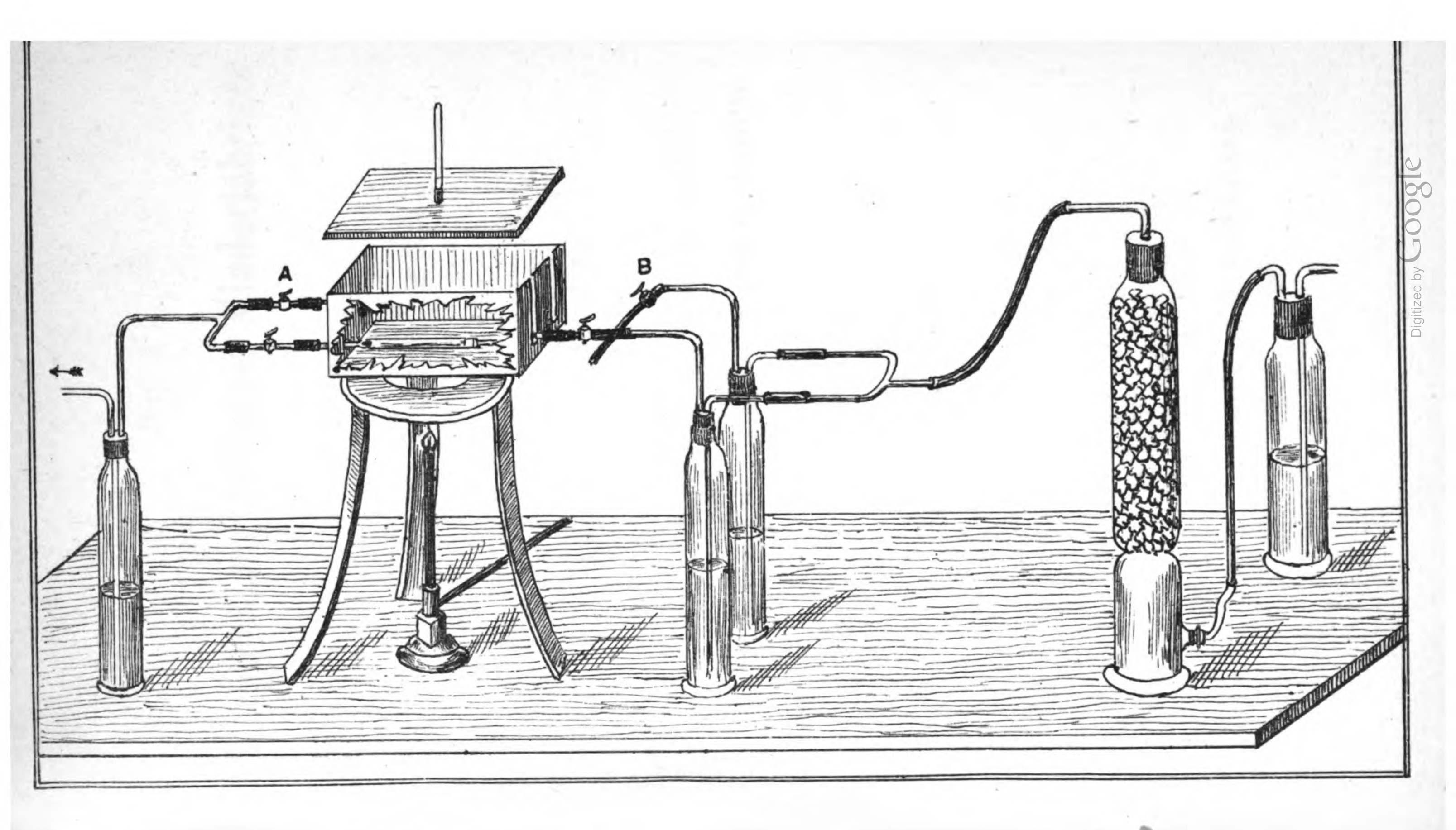
Leider fehlt mir die Zeit, um das Verhältnis der einfachen Condensationsproducte zu den Schiff'schen

Farbbasen näher zu erforschen. Ich hoffe dieses aber später nachholen zu können.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. O. Wallach, unter dessen Leitung ich in diesem Semester vorliegende kleine Arbeit ausführte, für seine Bereitwilligkeit meinen aufrichtigen Dank entgegen zu bringen.

Vita.

Ich, Guillaume L. J. de Chalmot, Sohn des weiland Ober-Postinspectors Louis de Chalmot, und dessen verstorbenen Gemahlin Wilhelmine geb. de Vaynes van Brakel, bin am 13. April 1870 zu Zwolle in Holland geboren. Dort besuchte ich die Volks-, später die Realschule und wurde 1885 mit dem Zeugniss der Reife entlassen. Nach dreijährigem Studium an der Rijkslandbouwschool (Landwirthschaftlichen Hochschule) zu Wageningen bestand ich 1888 die holländische landwirthschaftliche Staatsprüfung. Dann besuchte ich die deutschen Universitäten in Göttingen, Berlin und Halle.


A
B

